Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Meccanica e scienze avanzate dell'ingegneria

Curriculum n°4: Meccanica dei Materiali e Processi Tecnologici

Ciclo XXVII

Settore Concorsuale di afferenza: 09/B1

Settore Scientifico disciplinare: ING – IND 16

CARATTERIZZAZIONE E SIMULAZIONE DI PROCESSI DI COLATA IN SABBIA DI GHISE SFEROIDALI

Presentata da: **Emilio Salsi**

Coordinatore Dottorato

Chiar.mo. Prof. Ing. Vincenzo Parenti Castelli

Relatore

Chiar.mo. Prof. Ing. Luca Tomesani

Esame finale anno 2015

CARATTERIZZAZIONE E SIMULAZIONE DI PROCESSI DI COLATA IN SABBIA DI GHISE SFEROIDALI

Abstract

L'oggetto principale delle attività di tesi è la caratterizzazione numerico-sperimentale di processi di colata in sabbia di ghisa sferoidale.
Inizialmente è stata effettuata un'approfondita indagine bibliografica per comprendere appieno le problematiche relative all'influenza dei parametri del processo fusorio (composizione chimica, trattamento del bagno, velocità di raffreddamento) sulle proprietà microstrutturali e meccaniche di getti ottenuti e per valutare lo stato dell'arte degli strumenti numerici di simulazione delle dinamiche di solidificazione e di previsione delle microstrutture.
Sono state definite, realizzate ed impiegate attrezzature sperimentali di colata per la caratterizzazione di leghe rivolte alla misura ed alla differenziazione delle condizioni di processo, in particolare le velocità di raffreddamento, ed atte a validare strumenti di simulazione numerica e modelli previsionali. Inoltre sono stati progettati ed impiegati diversi sistemi per l'acquisizione ed analisi delle temperature all'interno di getti anche di grandi dimensioni.
Lo studio, mediante analisi metallografica, di campioni di materiale ottenuto in condizioni differenziate ha confermato l'effetto dei parametri di processo considerati sulle proprietà microstrutturali quali dimensioni dei noduli di grafite e contenuto di ferrite e perlite. In getti di grandi dimensioni si è riscontrata anche una forte influenza dei fenomeni di macrosegregazione e convezione della lega su microstrutture e difettologie dei getti.
Le attività si sono concentrate principalmente nella simulazione numerica FEM dei processi fusori studiati e nell'impiego di modelli empirico-analitici per la previsione delle microstrutture. I dati misurati di temperature di processo e di microstrutture sono stati impiegati per la validazione ed ottimizzazione degli strumenti numerici previsionali impiegati su un ampio intervallo di condizioni di processo.
L'impiego di strumenti affidabili di simulazione del processo fusorio, attraverso l'implementazione di correlazioni sperimentali microstrutture-proprietà meccaniche, permette la valutazione di proprietà e difettologie dei getti, fornendo un valido aiuto nell'ottimizzazione del prodotto finito e del relativo processo produttivo.

Parole chiave: ghisa sferoidale, colata in sabbia, simulazione numerica, modellazione di processo, solidificazione, analisi termica, grandi spessori, previsione microstrutturale, modelli empirici, velocità di raffreddamento, modulo termico, raffreddamento attivo.

CHARACTERIZATION AND SIMULATION OF SAND DUCTILE IRON CASTING PROCESSES

Abstract

This work focuses on a numerical-experimental characterization of casting processes of sand ductile iron.
Initially, a deep phase of literary review has been carried out in order to completely understand the effects of the process parameters (alloy chemical composition, melt treatment and cooling rates) on defects, microstructures and mechanical properties of castings and to evaluate the state of the art of the numerical instruments of simulation of solidification dynamics and microstructure prediction.
Experimental casting equipments have been designed and developed in order to measure and control the cooling rates and to validate instrument of numerical simulation and microstructure prediction. Moreover, specific methods and instruments have been designed, tested and used in order to measure and analyze temperatures inside the central parts of castings, also in case of heavy sections.
Metallographic samples of material, obtained with different conditions, have been studied by means of optical analysis in order to evaluate microstructural features gradient, verifying the effect of the considered process parameters on microstructures parameters such as dimension and distribution of graphite nodules and content of ferrite and pearlite. In heavy section castings, a strong influence of macrosegregation and convective phenomena on microstructures and defects was found.
The main part of the activities focused on numerical simulation FEM of the performed casting processes. The measured data of temperatures and microstructures have been used for the validation and optimization of the numerical simulations and of the analytical-empirical models for microstructure prediction in a wide range of process condition.
The use of reliable instruments for simulation of casting process, with the adding of the implementation of experimental correlation microstructures-mechanical properties, allows for the evaluation of final properties and defects of castings, giving an important help in the optimization of the final product and its relative production process.

Keywords: sand casting, ductile iron, process modelling, solidification, thermal analysis, heavy section, microstructure, empirical models, numerical simulation, cooling rates, thermal module, active cooling.

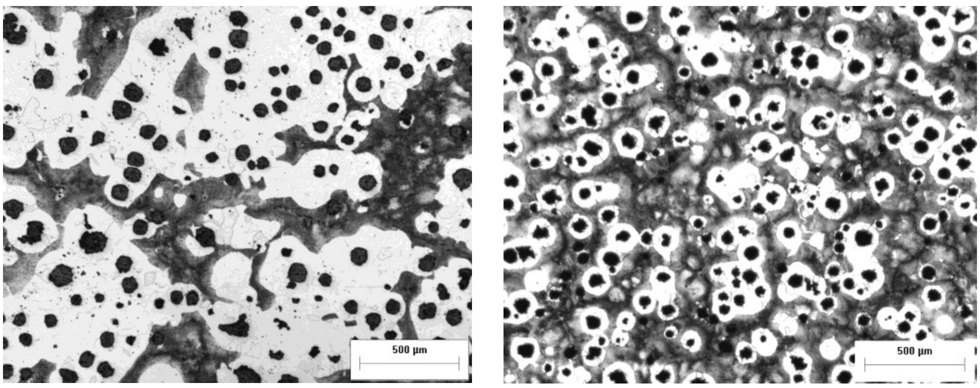
SOMMARIO

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE

La ghisa è una delle leghe più utilizzate nella storia dell'uomo. Nonostante ciò, negli ultimi decenni si è assistito ad una ulteriore evoluzione nelle sue tecnologie di produzione che ha portato ad al miglioramento delle sue proprietà ed all'ampliamento del suo campo di applicazione. La sua diffusione è legata sia alle peculiari proprietà tecnologiche e fisiche quali la buona colabilità, la ridotta contrazione volumetrica durante la solidificazione, la buona lavorabilità alle macchine utensili e l'elevata conducibilità termica, sia alle interessanti proprietà meccaniche e di resistenza ad usura. Tali proprietà possono essere variate in un ampio intervallo, agendo sui parametri di processo che influenzano la formazione delle microstrutture.

Infatti le diverse modalità di solidificazione e raffreddamento di queste leghe Fe-C-Si, possono portare alla formazione di una vastissima gamma di microstrutture. A temperatura ambiente, la microstruttura della ghisa è principalmente caratterizzate da una fase di Grafite (forma allotropica del carbonio) e/o Cementite (composto intermetallico Fe_3C), disperse in una matrice metallica costituita da Ferrite (soluzione solida di carbonio in un reticolo di ferro α), e Perlite (costituente strutturale eterogeneo composto da strati di Ferrite e Cementite). La presenza di grafite in una matrice metallica ferrosa suggerisce evidenti relazioni fra alcuni dei compositi MMC di nuova generazione ed un materiale così noto come la ghisa.
Nel contesto di applicazioni che vedono l'utilizzo della stessa lega, ed anche all'interno dello stesso getto, a causa di diversi spessori e modalità di asportazione di calore, si possono avere velocità di raffreddamento molto diverse e quindi modalità di solidificazione che possono avvicinarsi a sistemi metastabili (solidificazione rapida, formazione di cementite, ghise bianche) oppure stabili (solidificazione lenta, formazione di grafite, ghise grigie). Nel caso delle ghise sferoidali (GS) si può affermare in generale che un aumento della velocità di raffreddamento, (o una diminuzione di spessore) è solitamente causa

di un affinamento dei grani e promuove la formazione di perlite. Tuttavia, nella definizione delle microstrutture, occorre distinguere fra gli effetti correlati alle velocità di raffreddamento durante distinte fasi del processo ed in diverse zone del getto. Durante la solidificazione, le velocità di raffreddamento hanno influenza principalmente sulla dimensione dei grani, mentre durante la trasformazione eutettoidica in fase solida le velocità di raffreddamento influenzano principalmente il rapporto fra ferrite e perlite nella matrice metallica. Con elevate velocità di raffreddamento, associabili ad una trasformazione eutettoidica di tipo metastabile, si promuove la formazione di perlite del getto. D'altra parte, un incremento delle velocità di raffreddamento durante la solidificazione, causando un affinamento del grano, può favorire indirettamente la formazione di ferrite. Nel capitolo 2.4, dedicato ai modelli microstrutturali per ghise sferoidali, verrà spiegato in maniera approfondita come questo fenomeno dipenda principalmente dal meccanismo di accrescimento della ferrite, governato da leggi di diffusione del carbonio nel solido attraverso la fase austenitica. Alla luce di queste considerazioni si intuisce come le microstrutture siano fortemente dipendenti dall'evoluzione delle diverse modalità di raffreddamento durante tutte le fasi del processo e come siano fortemente variabili nelle diverse parti di un getto.



a) b)

Figura 1.1 - Microstrutture di ghise sferoidali a matrice metallica prevalentemente: a) Ferritica b) Perlitica

Anche la composizione chimica ha una forte influenza sulla microstruttura. In particolare il Silicio Si ed altri elementi minori come Ni e Al promuovono in generale una tendenza alla formazione di grafite secondo una trasformazione eutettica stabile, mentre al contrario altri elementi come Cr, Mn, V, Ti promuovono la formazione di cementite secondo una trasformazione metastabile. In figura 1.2 si riporta un diagramma che mette in correlazione composizione chimica (C%, Si%) e velocità di raffreddamento sulle tipologie di ghise e relative microstrutture.

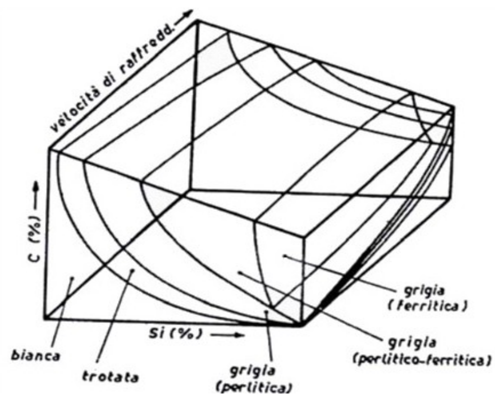


Figura 1.2 - Influenza di Composizione Chimica (C%, Si%) e Velocità di raffreddamento sulle microstrutture caratteristiche delle ghise

Composizione chimica e velocità di raffreddamento non sono gli unici parametri che influenzano le caratteristiche microstrutturali delle ghise. Anche le modalità di trattamento del bagno di lega sono uno dei parametri di processo fondamentali. Attraverso la dispersione nella lega di particelle di diverso materiale, dette inoculanti, le quali fungono da centri di nucleazione eterogenea, le modalità di solidificazione della lega e di formazione delle microstrutture possono venire profondamente modificate. Il trattamento di inoculazione è largamente impiegato nella pratica fusoria delle ghise e viene solitamente effettuato inserendo nel bagno di lega piccole quantità di leghe di Fe-Si insieme a particelle di Ca, Al, Ba, Terre Rare, etc. portando ad un affinamento del grano e promuovendo trasformazioni eutettiche stabili. Nel caso specifico delle ghise sferoidali (GS), al trattamento di

inoculazione si affianca il trattamento di sferoidizzazione, che consiste nella dispersione di magnesio nel bagno di lega. L'aggiunta di magnesio modifica profondamente le modalità di nucleazione e crescita della fase grafitica, la quale, assumendo forma sferica, influenza, di conseguenza le morfologie delle microstrutture delle altre fasi. Nel capitolo 2.4 si descriveranno in particolare i complessi meccanismi di formazione delle microstrutture per ghise sferoidali. L'efficacia dei trattamenti della lega dipende da vari parametri di processo fra i quali le quantità e qualità dei materiali, modalità di dispersione e tempi che intercorrono fra i trattamenti e la colata. In particolare per quanto riguarda i tempi, si sottolinea come il trattamento di sferoidizzazione, a causa dei fenomeni di evanescenza del magnesio, perda velocemente il suo effetto nel tempo (fig. 1.3). Di conseguenza, i tempi relativi ai diversi trattamenti del bagno ed i tempi di movimentazione della siviera, a loro volta dipendenti anche dallo specifico layout di impianto, sono parametri di processo di fondamentale importanza nella definizione delle microstrutture finali e possono variare sensibilmente fra i diversi impianti produttivi.

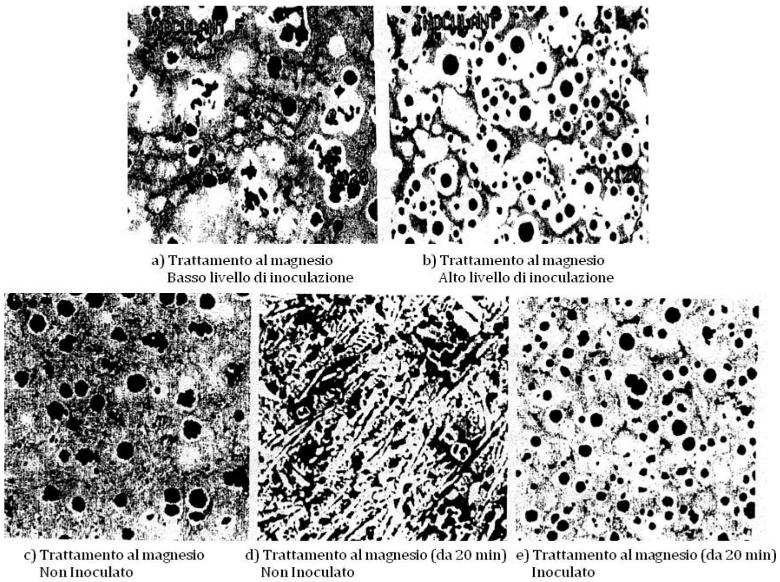
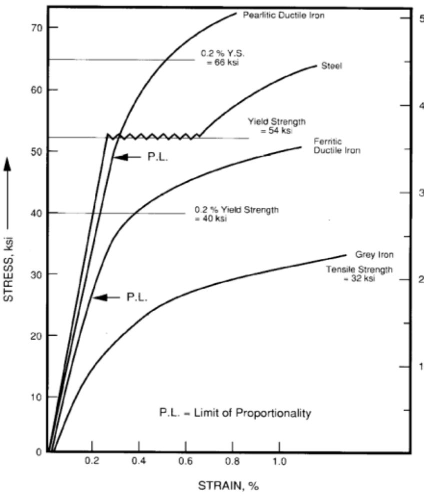


Figura 1.3 - Influenza delle modalità di trattamento del bagno di lega sulle microstrutture di ghise sferoidali: a), b) diversi livelli di inoculazione. c), d), e) influenza dell'inoculazione sulla durata del trattamento al magnesio.

Si comprende quindi come le condizioni di processo, influenzando le caratteristiche microstrutturali finali del getto colato, inducano effetti significativi sulle proprietà meccaniche finali della ghisa.
Ad esempio, modificando il contenuto e soprattutto dimensione e morfologia delle grafite, è possibile ottenere una vasta gamma di differenti proprietà meccaniche. Le ghise sferoidali, caratterizzate da grafite a forma sferica, presentano in generale allungamenti percentuali elevati e caratteristiche di elevata duttilità. In diverse applicazioni, ad esempio basamenti e componenti strutturali complessi di grandi dimensioni, alcune ghise sferoidali, in virtù delle interessanti proprietà di resilienza e resistenza a fatica, possono rappresentare una valida alternativa all'acciaio. Al contrario, ghise grigie, caratterizzate da presenza di grafite in forma lamellare, presentano un comportamento più fragile a rottura ma migliori qualità di conduttività termica (in virtù dell'alto livello di connessione fra le lamelle di grafite, materiale ad alta conduttività termica) rendendole più idonee ad applicazioni in ambito motoristico che richiedono un elevato smaltimento di calore. Le ghise definite a grafite compatta, grazie alla forme della grafite allungata ma più arrotondata, si pongono invece ad un livello intermedio, con buone proprietà meccaniche ed un buona conduttività termica.



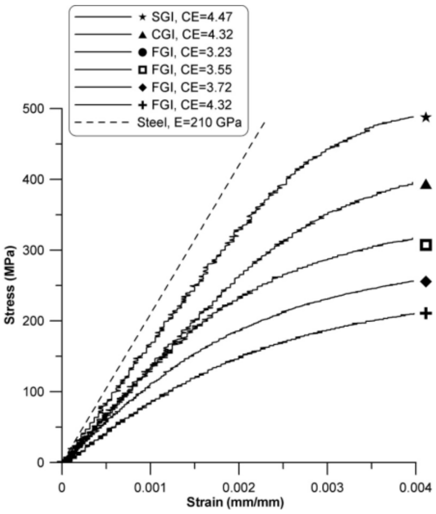


Figura 1.4 - Esempi di curve sforzo-deformazione ottenuti da prova di trazione per diversi tipi di ghise e confronto con un generico acciaio

Rimanendo all'interno della categoria delle ghise sferoidali, una delle caratteristiche microstrutturali che più incide sulle proprietà meccaniche è la percentuale di ferrite e perlite presente nella matrice metallica. Facendo riferimento alla tabella 1.1, (nella quale si riportano le principali proprietà meccaniche di diverse tipologie di ghise sferoidali caratterizzate da diverse strutture della matrice metallica secondo la norma UNI 4544) si evidenzia come il contenuto di perlite sia direttamente correlato all'incremento di durezza di carico di rottura e snervamento a trazione del materiale. D'altra parte le ghise con un maggior contenuto di ferrite presentano allungamenti percentuali di rottura a trazione nettamente più alti ed in generale comportamenti più duttili. Un contenuto di perlite eccessivo può penalizzare fortemente la resistenza a fatica di componenti in ghisa sferoidale.

Tabella 1.1 - Proprietà meccaniche e struttura della matrice metallica delle ghise sferoidali secondo le norme UNI 4544

Tipo	Struttura della Matrice	R_m min. [N/mm^2]	R_s min. [N/mm^2]	A [%]	HB
GS 370-17	Ferritica	370	230	17	128-176
GS 400-12	Prevalentemente Ferritica	400	250	12	140-197
GS 500-7	Perlitica - Ferritica	500	320	7	168-236
GS 600-2	Perlitica	600	370	2	188-264
GS 700-2	Perlitica	700	440	2	225-296
GS 800-2	Perlitica o di rinvenimento	800	480	2	243-345

Alla luce delle considerazioni effettuate, si comprende come l'incremento delle prestazioni meccaniche di un materiale come la ghisa non possa limitarsi ad aspetti strettamente legati alla composizione chimica iniziale della lega ed ai suoi trattamenti di inoculazione e sferoidizzazione, ma necessiti di una sempre maggiore conoscenza delle condizioni del processo fusorio e dell'effetto che esse hanno sulla microstruttura finale.

In aiuto a queste esigenze è ormai ampiamente diffuso l'impiego di codici commerciali di simulazione del processo fusorio che effettuano, il calcolo delle dinamiche di riempimento della forma e delle modalità di solidificazione della lega. Il calcolo viene effettuato mediante l'imposizione delle equazioni fondamentali di bilancio dell'energia, di massa, quantità di moto ed su un dominio di calcolo ottenuto dalla suddivisione del volume geometrico relativo al getto ed alle attrezzature di colata (stampi, anime, raffreddatori, etc.) in elementi o volumi macroscopici di dimensioni finite. I primi codici effettuavano solamente la modellazione del fenomeno di solidificazione a livello macroscopico (mm), definendo semplicemente per ogni elemento l'andamento della frazione di solido, mentre non risultava possibile la modellazione di fenomeni che avvengono a ordini di grandezza minori (micro μm , nano nm) quali formazione delle microstrutture e micro segregazione (fig. 1.6). In questo caso i codici commerciali si avvalgono di ampi database delle proprietà termo-fisiche dei materiali coinvolti nei principali processi industriali e permettono una previsione affidabile dei principali parametri che influenzano la solidificazione in tutte le parti del getto durante tutto il processo. Individuando le ultime zone di solidificazione, è possibile ottenere una stima delle difettologie del getto, quali ritiri e porosità.

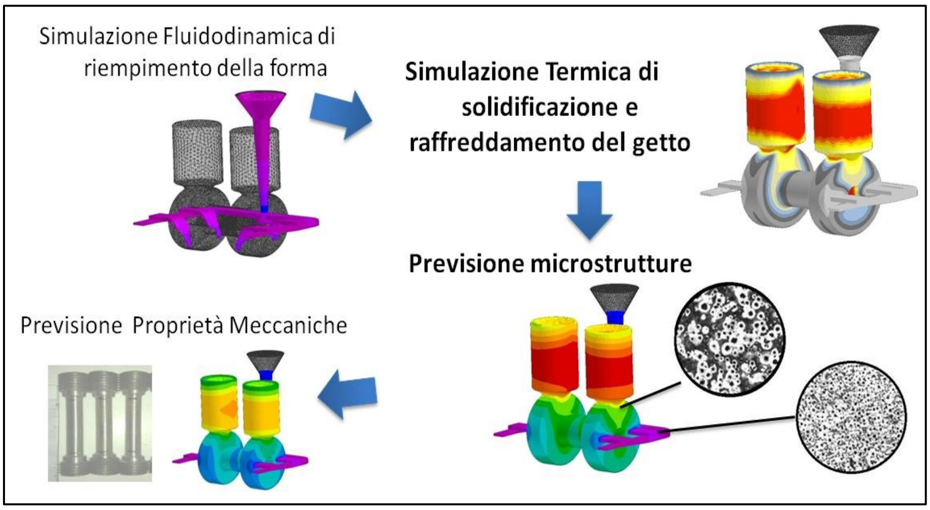


Figura 1.5 - Sequenza delle fasi di simulazione numerica di un processo fusorio

Inoltre, la previsione degli andamenti delle temperature della lega in tutte le parti del getto permette, attraverso l'applicazione post-processo di correlazioni sperimentali dirette con i parametri di processo (velocità di raffreddamento, tempo di solidificazione, etc), una stima delle proprietà microstrutturali finali del getto, dalle quali (attraverso ulteriori correlazioni sperimentali microstrutture-proprietà meccaniche) è possibile ottenere una stima delle proprietà meccaniche locali del getto. L'affidabilità di queste previsioni dipende fortemente dalla adeguatezza delle correlazioni sperimentali impiegate, dedotte tramite campagne sperimentali, alle reali condizioni del processo fusorio che si desidera studiare.
Negli ultimi decenni sono stati proposti importanti sviluppi di modelli matematici, volti al calcolo a livello microscopico dei fenomeni cinetici di nucleazione ed accrescimento delle caratteristiche microstrutturali durante tutto il processo fusorio. Questi modelli, che oggi possono essere implementati su alcuni dei principali codici di calcolo commerciali, sono in grado di valutare anche aspetti più strettamente legati alla chimica specifica della lega ed all'influenza delle velocità di raffreddamento locali sulla cinetica di trasformazione della microstruttura durante la solidificazione, tenendo anche conto dei fenomeni di diffusione delle specie chimiche presenti nella lega. La modellazione dei fenomeni cinetici che regolano la formazione delle microstrutture fornisce un'accurata definizione spaziale e temporale della frazione di solido, una delle proprietà termo-fisiche della lega fondamentali per il calcolo delle dinamiche di solidificazione. Il calcolo di questa variabile può essere effettuato in maniera accoppiata con il calcolo termico effettuato a livello macroscopico, ottenendo una simulazione di processo che tenga in considerazione, nel calcolo della solidificazione, il contributo associato alla formazione delle diverse microstrutture nelle diverse parti del getto. Molti dei modelli microstrutturali implementati nei principali codici di calcolo commerciali si basano su modellazioni semi-analitiche dei fenomeni di formazione delle microstrutture, delle quali entrano a far parte anche costanti sperimentali dipendenti dai parametri di processo. Ad esempio, per quanto riguarda la nucleazione, che nel caso della ghisa sferoidale è principalmente di tipo eterogeneo, la caratterizzazione

sperimentale dello specifico processo di inoculazione impiegato è fondamentale per poter impiegare al meglio i modelli microstrutturali.

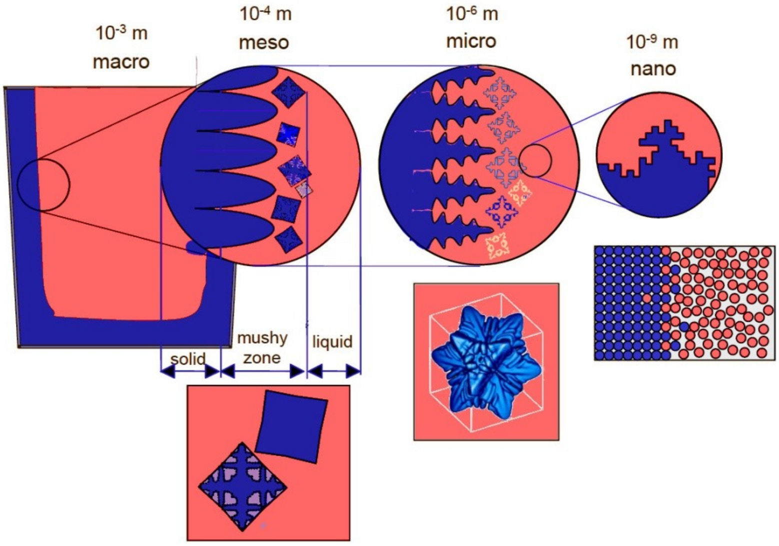


Figura 1.6 - Scale di grandezza considerate nella modellazione dei fenomeni di solidificazione delle leghe e di formazione delle microstrutture.

Nel corso degli anni si sono effettuati diversi lavori di definizione e validazione di questi modelli numerici di calcolo microstrutturale, prevalentemente su piccole quantità di lega in un ambito accademico, mediante campagne sperimentali che hanno consentito di definire alcune delle costanti empiriche che compaiono nelle formulazioni che verranno presentate dettagliatamente in seguito.

Risultano invece ancora poco indagate le applicazioni di questi modelli nell'ambito industriale dei processi di colata delle ghise, dove la variabilità delle condizioni di processo è legata ad un elevato numero di fattori, come ad esempio le differenti modalità di inoculazione, la dimensione e la variabilità degli spessori del getto ed altre condizioni che influenzano le modalità di solidificazione della lega (raffreddatori passivi o attivi). Tra le ragioni per le quali questo ambito risulta ancora poco indagato si individuano, in modo particolare nel caso di getti di grandi dimensioni, un aumento dei costi di sperimentazione in funzione delle dimensioni dei getti ed evidenti difficoltà operative nella misurazione diretta dei parametri di processo (dovute ad esempio alla

problematiche connesse con una esposizione prolungata ad alte temperature di strumenti di misura delle temperature).

In questo lavoro vengono presentati i risultati di diverse attività di caratterizzazione numerico-sperimentale di processi di fusione in sabbia di ghisa sferoidale, condotte mediante l'impiego di attrezzature di colata in grado di riprodurre un adeguato campo di variabilità delle condizioni di processo e di consentire la loro misurazione diretta.
Oltre alla misurazione diretta dei parametri di processo, che ha richiesto lo sviluppo di sistemi dedicati per il campo industriale, sono state necessarie attività di misurazione delle caratteristiche microstrutturali e meccaniche del materiale oggetto di studio.
Le attività sperimentali sono state precedute da una lunga fase di indagine bibliografica per comprendere appieno le problematiche relative all'influenza dei parametri del processo fusorio (composizione chimica, trattamento del bagno, velocità di raffreddamento) sulle proprietà microstrutturali e meccaniche di getti ottenuti e per valutare lo stato dell'arte degli strumenti numerici di simulazione delle dinamiche di solidificazione e di previsione delle microstrutture.
Uno degli obiettivi principali è stato la calibrazione e validazione di strumenti numerici di simulazione dei processi fusori in grado di prevedere l'andamento delle temperature e le dinamiche di formazione delle microstrutture su un ampio intervallo di condizioni di processo, con particolare interesse verso i getti di grande spessore, campo poco indagato dal punto di vista della simulazione numerica. Si è ricercata la definizione di strumenti in grado di fornire previsioni microstrutturali affidabili, dalle quali, attraverso l'impiego di correlazione sperimentali, fosse possibile ottenere stime sulle proprietà meccaniche nelle diverse parti dei getti. Un altro scopo è stata la definizione di metodologie per il controllo diretto o indiretto delle condizioni di processo, in particolare attraverso l'imposizione di velocità di raffreddamento prestabilite.
La possibilità di ottenere una stima delle proprietà meccaniche locali di un getto ottenuto per fusione prima della sua effettiva produzione è di fondamentale importanza per una progettazione strutturale del componente più accurata, in un approccio alla progettazione integrata del prodotto e del relativo processo produttivo.

CAPITOLO 2 - RASSEGNA DELLA LETTERATURA: MODELLI DI SOLIDIFICAZIONE E PREVISIONE DELLE MICROSTRUTTURE

L'impiego degli strumenti di simulazione di processo anche nel campo dell'industria fusoria è stato reso possibile principalmente tramite lo sviluppo dei modelli matematici di solidificazione delle leghe. Alla base dei codici numerici di simulazione dei processi fusori vi è l'impostazione dell' equazione di bilancio dell'energia accoppiata con le equazioni di conservazione della massa e della quantità di moto. L'introduzione di un termine che descrive il rilascio di calore latente durante lo sviluppo della frazione di solido della lega è fondamentale per introdurre nel bilancio energetico il contributo dei fenomeni associati alla solidificazione.

Questi fenomeni, descritti sul continuo mediante equazioni differenziali, vengono modellati all'interno di software di simulazione attraverso i diversi metodi matematici noti per la loro soluzione su un dominio di calcolo suddiviso in elementi o volumi macroscopici di dimensioni finite.

Condizione necessaria per ottenere risultati affidabili con questi modelli era la definizione delle proprietà termo-fisiche della lega (entalpia, calore specifico, densità, conduttività) durante tutta la fase del raffreddamento, ottenute tramite campagne di caratterizzazione sperimentale. Nel tempo, per la stima di queste proprietà, sono entrati in gioco anche modelli di calcolo CALPHAD delle proprietà termo-fisiche della lega in funzione della composizione chimica della stessa.

Con l'avvento dei modelli di previsione microstrutturale è stato fatto un passo avanti sostanziale nella modellazione dei fenomeni di solidificazione. Con questi modelli si ha il passaggio ad una descrizione del fenomeno in scala microscopica, mediante il calcolo locale della

nucleazione ed accrescimento delle diverse fasi della lega. L'accoppiamento di questi modelli con quelli precedenti, che descrivevano la solidificazione in scala macroscopica, ha permesso non solo di ottenere uno strumento per la previsione della microstruttura delle varie parti del getto, ma anche una risoluzione più accurata del problema generale di solidificazione e raffreddamento di una lega.
Inoltre, attraverso correlazioni semiempiriche con le microstrutture, è possibile ottenere una stima delle proprietà meccaniche locali del getto.

Prima di affrontare una rassegna specifica dei modelli di calcolo microstrutturali per ghise sferoidali è opportuno effettuare alcuni richiami sui modelli generali che descrivono la solidificazione di una lega e sugli strumenti di calcolo che ne permettono la simulazione numerica.

2.1 MODELLI DI SOLIDIFICAZIONE MACROSCOPICI

Questi modelli si basano sull'imposizione delle equazioni di bilancio dell'energia, accoppiata con le equazioni di conservazione della massa e della quantità di moto, su un dominio di calcolo suddiviso in elementi o volumi di dimensioni finite macroscopiche (***Modelli MT, MacroTransport Models*** [7]). Nel caso specifico della solidificazione delle leghe in questione, l'ordine di grandezza del singolo volume di calcolo risulta appunto macroscopico, solitamente non inferiore al mm, non dovendo tenere in considerazione gli ordini di grandezza inferiori che al contrario interessano i fenomeni di formazione delle microstrutture di tale leghe [1-3].
La descrizione specifica dei metodi numerici per la risoluzione di queste equazioni differenziali su un dominio discretizzato (*FEM Finite Element Method, FVM Finite Volume Method,* etc.) e' argomento ampiamente discusso in letteratura ed esula dagli scopi di questa trattazione [1,4,5].
L'equazione di bilancio dell'energia, nel caso più semplice di solidificazione di una lega in un elemento di volume, ignorando i

fenomeni convettivi, si può scrivere nella seguente forma (eq. 1), nella quale, oltre al trasporto del calore, entra il contributo entalpico della lega ρH (eq. 2):

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(-K\nabla T) = 0 \tag{1}$$

$$\rho H = \int_0^T \rho c_p(T')dT' + (1 - f_s)(\rho L) \tag{2}$$

Dove ρ, H, c_p e K sono rispettivamente densità, l'entalpia, calore specifico e conduttività termica della lega. Queste variabili sono mediate sulle fasi solide e liquide usando la frazione volumetrica di solido f_s , mentre L è il calore latente rilasciato durante il cambiamento di fase. Derivando nel tempo l'eq. (2) si può riscrivere il primo termine dell'eq. (1) come:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho L \frac{\partial f_s}{\partial t} \tag{3}$$

Sostituendo nell'eq. (1) e semplificando si ottiene l'espressione diretta dell'andamento della temperatura della lega nel tempo:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla\left(\frac{K}{\rho c_p}\nabla T\right) + \frac{L}{c_p}\frac{\partial f_s}{\partial t} = \nabla(\alpha\nabla T) + \frac{L}{c_p}\frac{\partial f_s}{\partial t} \tag{4}$$

dove α è la diffusività termica della lega.

Nel caso dei modelli MT, la risoluzione dell'eq. (4), si limita all'implementazione delle variabili in gioco assegnando alla lega delle proprietà termo-fisiche medie (conduttività, densità, calore specifico, frazione di solido, calore latente o direttamente entalpia totale) in funzione della temperatura.

Con la diffusione a livello industriale degli strumenti numerici di simulazione di colata, sono state portate avanti numerose campagne sperimentali per la caratterizzate delle proprietà termo-fisiche delle principali leghe impiegate nel campo della fonderia che hanno portato alla creazione di ampi database commerciali. [6]

Note le condizioni al contorno del problema ed anche le proprietà termo-fisiche degli altri materiali (stampi,anime, etc.), l'eq. (4) può essere risolta con metodi numerici FEM o FVM portando alla previsione delle dinamiche di solidificazione del getto e dell'andamento delle temperature in tutto il dominio di calcolo.

2.2 MODELLI DI SEGREGAZIONE

Un grande passo avanti nella modellazione dei processi di solidificazione è stata l'implementazione di modelli segregativi. Questi modelli si basano sulla conoscenza del relativo diagramma di stato e forniscono informazioni quantitative sulla formazione delle diverse fasi. Da queste informazioni si ottiene un'accurata definizione della frazione di solido $f_s(T)$ implementabile nell'ultimo termine dell'eq. (4) [1, 8]. In seguito si riportano le formulazioni alla base dei principali modelli di segregazione.

Uno dei modelli più semplici si basa sulla nota **Regola della Leva**. Si parte dall'ipotesi di completa diffusione sia nel solido che nel liquido, ipotizzando quindi un gradiente di concentrazione nullo sia nel liquido che nel solido. Facendo riferimento a un generico diagramma di fase per una lega bicomponente di composizione C_0 vale la seguente relazione:

$$C_s = kC_0/[(1 - f_s) + kf_s] \tag{5}$$

Dove C_s , C_l sono rispettivamente le *concentrazione di soluto nel solido e nel liquido*, il cui rapporto k=C_s/C_l, è detto *coefficiente di partizione.* Le concentrazioni. $C_s\,(T), C_l\,(T)$ sono appunto note dalla conoscenza del diagramma di stato e quindi è possibile ricavare la $f_s(T)$

Nell'ipotesi semplificativa di un diagramma di stato linearizzato, k risulta costante. La regola della leva, grazie alle sue ipotesi di completa diffusione nel solido, può risultare efficace nel caso della solidificazione di ghise sferoidali, caratterizzate da trasformazioni relativamente lente dove il carbonio ha il tempo di diffondere all'interno di una soluzione solida interstiziale [7]. Al contrario, non risulta accurata nel caso di raffreddamenti rapidi.

L'equazione di Scheil [9] si basa sull'ipotesi di completa diffusione nel liquido e diffusione nulla nel solido e segue la seguente formulazione:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \tag{6}$$

Si può impiegare Scheil nel caso di fenomeni di diffusione nel solido molto contenuti, tipici nel caso di soluzioni solide sostituzionali. In generale Scheil può risultare una buona approssimazione quando si è

in presenza di velocità di raffreddamento molto elevate che non permettono una buona diffusione delle specie chimiche nel solido, come nel caso pratico di alcuni processi fusori di leghe di alluminio.
Brody e Flemings [10] proposero una relazione basata sulla completa diffusione nel liquido ed incompleta nel solido (**Back Diffusion**):

$$C_s = kC_0[(1-(1-2\alpha k)f_s)^{(k-1)(1-2\alpha k)} \qquad (7)$$

Dove: $\alpha = 4D_s t_f/\lambda^2$ con $D_s\,[m^2/s]$ *coefficiente di diffusione nel liquido, λ distanza di diffusione, t_f tempo locale di solidificazione*. Questa formulazione permette di tenere conto del parametro velocità di solidificazione λ/t_f. Ad ogni modo, come per Scheil, anche questa non rispetta completamente le leggi di conservazione delle specie chimiche (*Fick's Law diffusion equation*). Di conseguenza l'applicazione rimane limitata a sistemi con bassa diffusione.
Nel tempo sono state sviluppate altre formulazioni di Back Diffusion, come quelle di Clyne e Kurtz e quelle di Ohnaka [60] che assegnano alla diffusione nel solido specifiche leggi (paraboliche, spline). Per concludere, Nastac e Stefanescu [35] hanno proposto una formulazione analitica e numerica che rispetta le leggi di conservazione delle specie chimiche, concepita per essere integrata senza grandi approssimazioni in modelli accoppiati di calcolo termico e microstrutturale.

L'applicazione di ognuna di queste formulazioni si basa sulla conoscenza del diagramma di fase della lega. Come noto, la maggior parte delle leghe da fonderia non possono essere descritte secondo un semplice diagramma binario, presentando svariati elementi in lega. Ad esempio, per quanto riguarda le ghise, si dovrebbe fare riferimento quantomeno ad un diagramma ternario Fe-C-Si (fig. 2.1a). Se si considera una sezione di un diagramma di fase ternario secondo un piano a concentrazione costante di un terzo elemento, è possibile tracciare diagrammi binari equivalenti, corretti in funzione della concentrazione di un terzo elemento (fig. 2.1b).

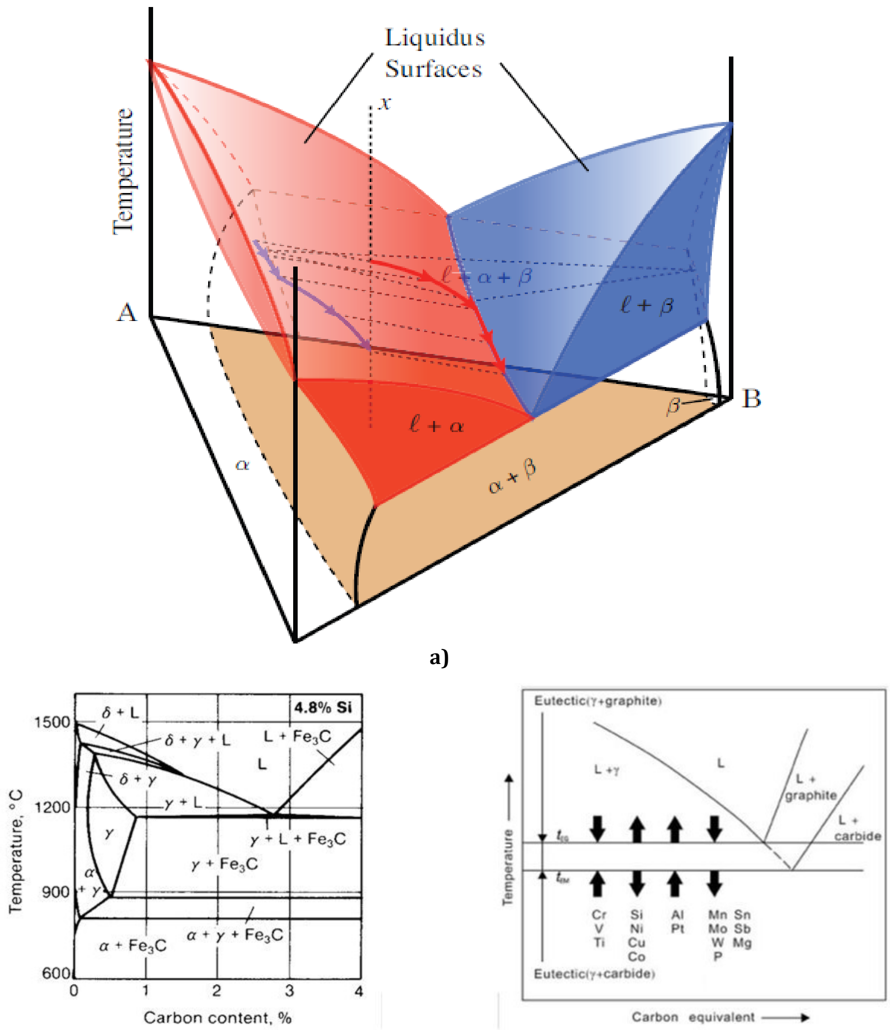


Figura 2.1 - a) esempio di diagramma di fase ternario. b) Sezione di diagramma di fase ternario FeCSi per 4.8% di silicio. c) Influenza degli elementi in lega sul diagramma ferro-carbonio.

Attraverso misure sperimentali è possibile tracciare diagrammi di fase equivalenti corretti secondo l'influenza di ogni singolo componente minoritario in lega (fig. 2.1c). Da queste misure sperimentali derivano appunto le formulazioni più o meno complesse per il calcolo della concentrazione di Carbonio Equivalente C_{eq} in funzione del silicio e degli altri elementi in lega.

Nel tempo sono stati sviluppati algoritmi CALPHAD (Calculation Phase Diagrams) [11-13], ormai disponibili a livello commerciale (Thermo-Calc Software [14], PANDAT [59]) in grado di fornire il diagramma di stato di una lega in funzione della composizione chimica specifica, anche in caso di leghe multicomponente. Inoltre, tramite database di proprietà termo-fisiche di ogni singola fase, questi algoritmi permettono di calcolare una media pesata delle proprietà termo-fisiche della lega (ρ, H,c_p,L, ecc.) in funzione della temperatura.

Questi modelli permettono di valutare sia il fenomeno di micro segregazione che quello di macrosegregazione. Infatti, in caso di calcolo accoppiato con i modelli MT su un dominio costituito da volumi aperti all'equazione di trasporto delle specie chimiche, forniscono i dati necessari per risolvere l'eq.(4) anche in funzione della composizione chimica locale della lega, la quale, soprattutto nel liquido, cambia sensibilmente arricchendosi o impoverendosi di elementi durante tutto il processo di solidificazione. Inoltre, se nel modello MT (eq. 4) si aggiunge anche il termine relativo alla conservazione della quantità di moto, è possibile anche valutare gli effetti dei fenomeni convettivi sulla macrosegregazione.

Come si vedrà più avanti, le equazioni di diffusione delle specie chimiche governano i fenomeni di accrescimento delle microstrutture, risultando quindi indispensabili per una corretta applicazione di molti modelli di previsione micro strutturale.

Il principale limite di questi modelli deriva dal fatto che non entrano nel dettaglio dei fenomeni cinetici di formazione delle diverse fasi, quali nucleazione ed accrescimento, che regolano la solidificazione della lega in funzione delle velocità di raffreddamento locali della stessa. In definitiva, pur fornendo informazioni quantitative sulle fasi presenti nella lega, non permettono una vera e propria descrizione delle microstrutture locali non definendo dimensioni e forma delle diverse fasi.

2.3 MODELLI MICROSTRUTTURALI

Nel capitolo 2.2 si è visto come i modelli di segregazione, da soli, possano fornire informazioni quantitative sulla formazione delle diverse fasi e quindi sulla f_S ma non permettano una vera e propria descrizione delle microstrutture locali non definendo dimensioni, forma e distribuzione delle diverse fasi. Per questo motivo sono stati sviluppati svariati modelli in grado di valutare i fenomeni che coinvolgono la formazione delle microstrutture.

Una lega, durante la solidificazione, è interessata da fenomeni locali di nucleazione, accrescimento e trasformazione delle diverse fasi, i quali portano alla definizione delle microstrutture finali della lega. Nel corso degli anni si sono sviluppati svariati modelli matematici per la previsione di microstrutture in componenti ottenuti con processi fusori. Fra le caratteristiche microstrutturali che possono essere previste a livello locale con questi modelli, non vi sono solo le percentuali delle fasi presenti nel materiale finale, ma anche le diverse proprietà di dimensione, distribuzione e morfologia medie dei grani.

Alcuni di questi modelli permettono non solo la previsione delle microstrutture finali, ma anche dell'evoluzione delle stesse durante il processo, ottenendo quindi una descrizione più accurata dell'andamento della frazione di solido.

2.3.1 Modelli basati su Criteria Functions

Molti dei primi modelli, definiti da Stefanescu [7] ***Criteria Function Models***, si basavano direttamente su semplici relazioni empiriche con parametri di processo (tempo solidificazione, sottoraffreddamento etc.) dedotte da osservazioni sperimentali. Questi parametri possono essere valutati indipendentemente tramite un codice MT e successivamente impiegati per la previsione microstrutturale, effettuando di fatto un calcolo disaccoppiato.

In questo caso, le valutazioni riguardanti i fenomeni cinetici possono essere utili solo per desumere delle proprietà microstrutturali finali, ma non possono a loro volta entrare nella formulazione generale del

codice MT fornendo informazioni più dettagliate sull'andamento della solidificazione.
In tabella 2.1 si riportano alcuni dei criteri funzionali impiegati nella previsione delle microstrutture:

Tabella 2.1 - Criteri funzionali per la definizione di alcuni parametri microstrutturali (G_L gradiente termico nel liquido, $c_1 c_2$ costanti sperimentali, $\dot{T}$ velocità di raffreddamento, tf tempo di solidificazione) [54].

Parametro microstrutturale	Criterio
Transizione fra microstrutture colonnari ed equiassiche	$G_L < G_{cr}$
Distanza fra dendriti primarie λ_1	$\lambda_1 = c_1 \dot{T}^n$
Distanza fra dendriti secondarie λ_2	$\lambda_2 = c_2 t_f^{1/3}$
Transizione Ghisa Bianca/Grigia	$\dot{T} < \dot{T}_{cr}$

Queste metodologie hanno come principale vantaggio la velocità di calcolo a scapito però dell'accuratezza della soluzione. Ad esempio, il calcolo dello spazio fra dendriti secondarie (SDAS), secondo questi criteri può essere calcolato a posteriori tramite una costante sperimentale dipendente dal tipo di lega e dai dati di temperature ottenuti dai modelli macroscopici. In questo caso, anche impiegando modelli che effettuano il calcolo della segregazione, il criterio scelto non può tenere conto degli effetti della micro e macrosegregazione essendo legato a parametri fissi.

2.3.2 Modelli Cinetici di Nucleazione ed Accrescimento

In seguito si sono sviluppati modelli più avanzati, definiti da Stefanescu [7] ***Transformation Kinetics (TK) Models*** i quali entrano nel dettaglio dei fenomeni cinetici di formazione delle singole fasi, permettendo la previsione dell'evoluzione delle caratteristiche microstrutturali locali del getto durante tutto il processo fusorio. Questi modelli sono concepiti per lavorare in maniera accoppiata con i modelli MT di macrotrasporto.
La modellazione TK dei fenomeni cinetici che regolano la formazione delle microstrutture fornisce un'accurata definizione spaziale e

temporale della frazione di solido $f_S(x,t)$ (ed anche delle altre proprietà termo-fisiche locali della lega attraverso modelli CALPHAD). La f_S calcolata dai modelli TK può definire localmente l'ultimo termine dell'eq (4) del modello MT permettendo il calcolo accoppiato dei due modelli.

Il primo passo per la costruzione di modelli di solidificazione MT/TK, che accoppiano le equazioni macroscopiche di trasporto dell'energia con quelle delle trasformazioni cinetiche microstrutturali, è la suddivisione del dominio del getto in elementi di dimensioni macroscopiche, imponendo una temperatura uniforme all'interno di ciascuno di questi (Fig. 2.2).

Gli approcci più semplici [14-16] si basano sulla assunzione semplificata che la fase solida abbia velocità nulla, (***one-velocity models***) cioè che i grani nucleati rimangano fissi nella posizione di origine. Tipicamente si ritiene che per valori fra 0.2 e 0.4 di frazione di solido il materiale solidificato non sia più in grado di muoversi rendendo accettabile l'approssimazione. Imponendo che ogni singolo macrovolume risulti chiuso al trasporto di massa e della quantità di moto, ma aperto al trasporto di energia, risulta possibile l'impiego dell'eq. (4). Passando ad una scala microscopica, ogni macroelemento viene suddiviso in ulteriori microelementi, tipicamente sferici nel caso degli one-velocity models, basandosi su leggi di nucleazione. In ognuno di questi elementi microscopici, considerati aperti al trasporto delle specie chimiche, si impone una *velocità V di crescita del grano sferico* imposta da considerazioni cinetiche.

In tempi più recenti [17] sono stati sviluppati modelli più avanzati denominati ***two-velocity models*** , dove il singolo elemento macroscopico è considerato aperto non solo al trasporto di energia ma anche di massa e quantità di moto. Il solido può muoversi liberamente nel liquido ed i grani possono essere trasportati liberamente da un macroelemento all'altro. Nell'equazione fondamentale (1) si tiene conto di questo contributo mediante l'aggiunta di un altro termine di velocità V_S *di movimento dei grani* ottenuto dall' accoppiamento con le equazioni di conservazione della quantità di moto. Il modello prende il nome dalla caratteristica di avere due variabili velocità. L'altra velocità considerata è la *velocità V di crescita del grani,* che può essere calcolata

anche per fenomeni di solidificazione diversificati, come accrescimenti colonnari, equiassici, eutettici (macroelemento aperto al trasporto delle specie chimiche) e tenendo anche in conto di fenomeni di flottazione e convezione (macroelemento aperto al trasporto di massa e quantità di moto).

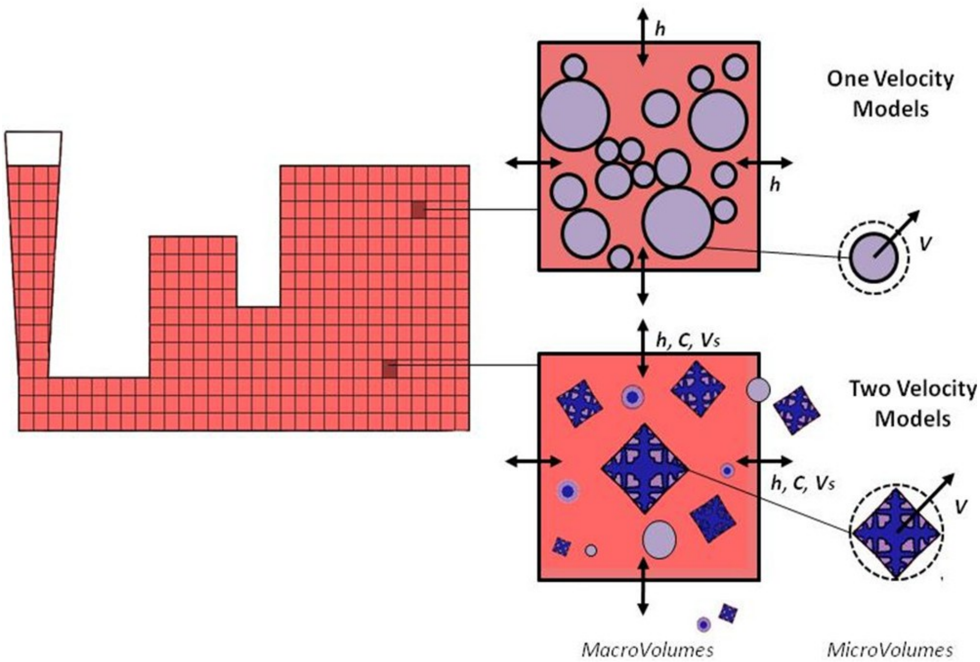


Figura 2.2 – Discretizzazione del dominio di calcolo per modelli deterministici accoppiati di macrotrasporto MT e di trasformazioni microstrutturali cinetiche TK. Differenze fra modelli "one velocity"(*V*) e "two velocity"(*V, Vs*) [7].

2.3.2.1 Formulazione generale

Si consideri un elemento finito isotermo di scala macroscopica. La frazione di solido f_s in questo elemento è costituita da tutti i grani nucleati ed accresciuti fino ad un dato istante. L'incremento della frazione di solido in un intervallo di tempo può essere scritta come la somma del contributo dei nuovi nuclei più la frazione incrementata di volume dei grani già formati [7]:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial t} v + N \frac{\partial v}{\partial t} \qquad (8)$$

Dove:

- *N è il numero di nuclei per unità di volume,*
- *v è il volume dei grani.*

Secondo [18], volendo tenere in conto anche il movimento dei grani fra gli elementi (two velocity models in fig. 2.2) la velocità di nucleazione può essere scritta come $\partial N/\partial t = \dot{N} = dN/dt + \nabla \cdot (\boldsymbol{V}_s N)$ (9), dove $\dot{N}$ è la *velocità di nucleazione* che tiene conto dei diversi contributi alla nucleazione: il primo termine, *dN(t)/dt, velocità locale di formazione di nuclei* ed il secondo termine, il flusso di grani dovuto alla *velocità* $\boldsymbol{V}_s$ *di movimento del solido*.

Assumendo per semplicità che i grani abbiano forma sferica di *raggio r(x,t)* dalla (8) si può scrivere l'equazione che descrive l'incremento della frazione di solido come:

$$df_s = 4\pi \left(\dot{N} \frac{r^3}{3} dt + N r^2 dr \right) (1 - f_s) \qquad (10)$$

con:

- $v = 4\pi r^3/3$ *volume grano sferico*
- $A = 4\pi r^2$ *area della superficie del grano*
- $V = dr/dt$ *velocità di crescita radiale del grano*
- $\partial v/\partial t = A \cdot V$ *incremento di volume del grano sferico*

Nella (10), tramite il termine $(1 - f_s)$, è considerato anche il fenomeno di schiacciamento dei grani l'uno contro l'altro che avviene dopo il contatto dei grani durante la loro crescita, grazie alla formulazione proposta da ***Avrami-Johnson-Mehl*** [20,21].

Se si semplifica, assumendo una ***nucleazione instantanea*** all'inizio del processo di solidificazione ed un movimento dei grani fra elementi nullo, risulta $\dot{N} = 0$ e quindi l'incremento della frazione di solido può essere scritta secondo l'eq. (11), la cui integrazione fornisce l'eq. (12):

$$\frac{df_s}{dt} = 4\pi \left(N r^2 \frac{dr}{dt} \right) (1 - f_s) \qquad (11)$$

$$f_s = 1 - exp\left(-\tfrac{4}{3}\pi N r^3\right) \qquad (12)$$

Si ottiene una relazione che permette il calcolo diretto dell'evoluzione della $\boldsymbol{f_s}$ locale in funzione del *numero di noduli* $\boldsymbol{N(x,t)}$ e del *raggio dei grani* ***r(x,t)*** .

Negli anni, attraverso i modelli microstrutturali si è cercato di definire delle relazioni per la determinazione di ***N(x,t)*** e di ***r(x,t)*** in funzione delle diverse tipologie di ***nucleazione*** ed ***accrescimento*** delle microstrutture. Questi calcoli si basano su specifiche leggi cinetiche e sulle specifiche dinamiche di interfaccia che verranno esposte più avanti nei paragrafi 2.3.2.2 e 2.3.2.3.

2.3.2.2 Nucleazione

Facendo riferimento all'eq. (12), si è visto come il parametro N, che dipende dai fenomeni di nucleazione, sia una delle due variabili fondamentali per la formulazione della f_s all'interno dei modelli microstrutturali.
In questo paragrafo si presenta una breve rassegna bibliografica dei principali modelli che sono stati sviluppati negli anni per la previsione dei fenomeni di nucleazione delle diverse fasi che interessano la solidificazione delle leghe.
Per comprendere appieno le diverse modalità di nucleazione (omogenea, eterogenea, dinamica) è necessario fare alcuni richiami sulla natura dei diversi fenomeni che le causano anche a livello di scala nanometrica.

Nucleazione omogenea

Per quanto riguarda la nucleazione omogenea, in presenza di un sottoraffreddamento ΔT rispetto alla curva delle *temperatura di liquidus* T_l , è possibile effettuare delle valutazioni in base alla formulazione dell'*Energia libera di Gibbs* ΔG, applicata ad un germe di nucleazione di semplice geometria sferica [1,24]. Come illustrato in fig. 2.3, ΔG può essere espressa come somma dei contributi *dell'energia* ΔG_i *richiesta per la creazione della superficie del nucleo* e *quella* ΔG_v *fornita dalla solidificazione del volume del nucleo*:

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v = \sigma A + \Delta g_v V = \sigma 4\pi r^2 + \Delta g_v \frac{4\pi r^3}{3} \qquad (13)$$

dove:

- σ è l'energia di interfaccia solido/liquido
- A e V sono superficie e volume del nucleo

- $\Delta \boldsymbol{g}_v = -\boldsymbol{\rho} \Delta \boldsymbol{s}_f \Delta \boldsymbol{T}$ (14) *è la differenza di energia libera per unità di volume, dipendente da* $\Delta \boldsymbol{T}$ *e dall'*entropia specifica di fusione della lega $\Delta \boldsymbol{s}_f$

Derivando e ponendo uguale a 0 l'eq. (13) in funzione del raggio, si ottiene il ***raggio critico*** $\boldsymbol{r}_c$ minimo necessario per ottenere un germe di nucleazione stabile per un dato sottoraffreddamento ΔT :

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho \Delta s_f \Delta T} \tag{15}$$

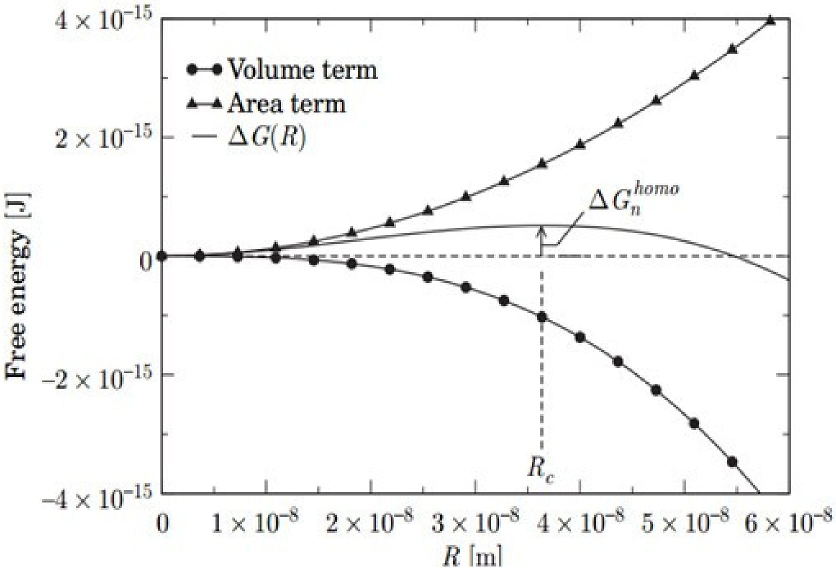


Figura 2.3– Diagramma dell'Energia libera di Gibbs $\Delta G(R)$ di un particella solida sferica in funzione del suo raggio per un sottoraffreddamento fisso $\Delta T = 5K$. ΔG è espressa come somma dei contributi dell'energia ΔG_i richiesta per la creazione della superficie del nucleo e quella ΔG_v fornita dalla solidificazione del volume del nucleo. Il massimo della curva $\Delta G(R)$ corrisponde al raggio critico Rc, raggio minimo necessario che un germe cristallino omogeneo deve raggiungere per diventare stabile ed avere la possibilità di accrescere [1].

Sostituendo r_c nella (13) si trova la differenza di *energia libera* ΔG_n^{Homo} necessaria per dare inizio alla nucleazione omogenea. Questo valore rappresenta una barriera energetica da superare per dare inizio alla nucleazione e quindi alla solidificazione di una lega:

$$\Delta G_n^{Homo} = 4\pi\sigma \frac{4\sigma^2}{(\rho\Delta s_f \Delta T)^2} - \rho\Delta s_f \Delta T \frac{4\pi}{3} \frac{8\sigma^3}{(\rho\Delta s_f \Delta T)^3} = \\ = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\rho\Delta s_f \Delta T)^2} \qquad (16)$$

Tuttavia, per ragioni di sintesi, non si entrerà ulteriormente nel dettaglio della nucleazione omogenea, fenomeno secondario nel caso delle leghe di ghisa sferoidale, e si tralascerà anche la parte relativa alla nucleazione dovuta a fenomeni dinamici di movimento dei germi cristallini. Infatti la modellazione della ***Nucleazione dinamica*** risulta complessa non solo a livello matematico ma anche a causa della mancanza di informazioni accurate sulla fisica del fenomeno stesso. Nella nucleazione dinamica infatti, frammenti cristallini già nucleati vengono trasportati a causa di fenomeni convettivi all'interno della zona liquida della lega e possono fungere da substrato eterogeneo per la nucleazione di altri germi cristallini. Nonostante la complessità del fenomeno, dipendente non solo dal potenziale di nucleazione eterogenea delle particelle, ma anche dalla possibilità di "sopravvivenza" dei frammenti di cristalli al di sopra della temperatura di liquidus, Steube e Hellawell [30] proposero alcuni approcci anche per la modellazione della Nucleazione dinamica.

Nucleazione Eterogenea

In seguito, si farà riferimento esclusivamente ai modelli che descrivono la *Nucleazione eterogenea* , fenomeno più rappresentativo della realtà della pratica fusoria.

Alla base della modellazione del fenomeno della nucleazione eterogenea vi è l'assunzione che la crescita dei grani che compongono la microstruttura abbia inizio partendo da substrati di chimica differente da quella del grano che si svilupperà. Questi substrati possono avere differente densità e differente potere nucleante in base a parametri quali: composizione chimica, reattività con il tipo di lega, bagnabilità.

Per la dimensione critica r_c dei nuclei valgono le stesse considerazioni fatte per la nucleazione omogenea (eq. (15)). Tuttavia, a parità di r_c *e* ΔT , la *barriera energetica alla nucleazione eterogenea* ΔG_n^{Heter} risulta inferiore (rispetto all'eq. (16)) di un *fattore correttivo*

$f(\theta) \in [0.1]$ *dipendente dalla bagnabilità del substrato della particella esogena:*

$$\Delta G_n^{Heter} = \Delta G_n^{Homo} f(\theta) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\rho \Delta s_f \Delta T)^2} f(\theta) \quad (17)$$

$$\Delta f(\theta) = \frac{(2 + cos\theta)(1 - cos\theta)^2}{4} \quad (18)$$

Dall'eq. (17), osservando la fig. 2.4 risulta evidente come, con l'aumento della bagnabilità del substrato della particella si ha una diminuzione dell'energia necessaria alla nucleazione. Di conseguenza la nucleazione in queste condizioni è resa possibile anche per valori modesti di sottoraffreddamento. Nel campo della fonderia, il controllo e la promozione del fenomeno di nucleazione eterogenea si ottiene principalmente attraverso la pratica dell'inoculazione che consiste nell'aggiunta di particelle esogene al bagno della lega.

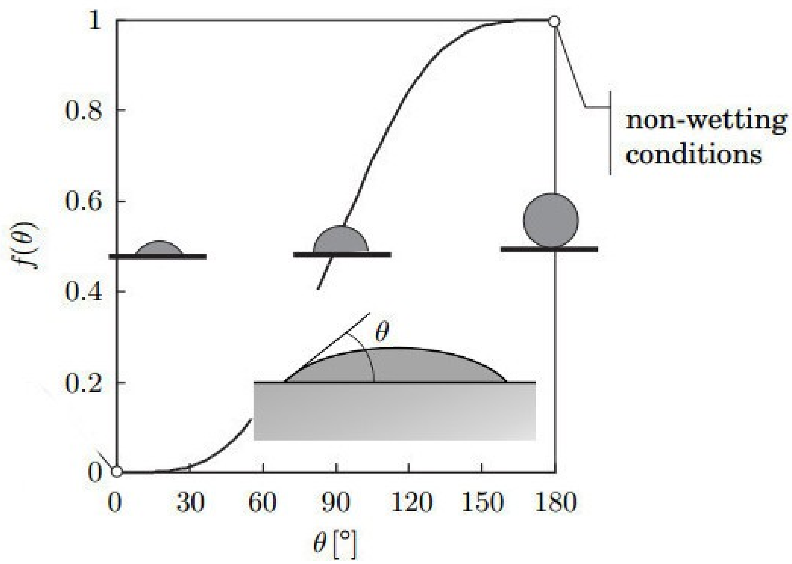


Figura 2.4 - Schema esplicativo dell'andamento del fattore $f(\theta)$ in funzione dell'angolo θ di bagnabilità. In caso di particelle ad alta bagnabilità (θ bassi) , l'energia necessaria per la nucleazione eterogenea ΔG_n^{Heter} risulta molto inferiore rispetto a quella necessaria per una nucleazione omogenea.

I modelli che descrivono l'andamento della nucleazione eterogenea considerano come principali variabili la temperatura ed il potere nucleante della specifica particella. I nuclei saranno considerati come

generiche particelle solide, dell'ordine di grandezza dei micron, che fungono da substrato per la crescita dei grani, senza specificare necessariamente la loro origine. Si possono individuare due categorie di modelli di nucleazione eterogenea: Modelli Continui e Modelli Istantanei. Entrambi i modelli risultano semiempirici dipendendo fortemente anche da costanti definite in funzione dei parametri di processo.

Modelli di nucleazione continui

I modelli di nucleazione continui ipotizzano una dipendenza di N continua dalla temperatura, correlando la velocità di nucleazione $\partial N/\partial t$ (eq. (8)) con parametri che dipendono dalle dinamiche di raffreddamento del getto quali temperatura, velocità di raffreddamento e sottoraffreddamento.

- Uno dei primi modelli continui fu proposto da ***Oldfield*** già nel 1966 [25]. Secondo Oldfield la quantità finale di noduli N si poteva esprimere, estrapolandola da dati sperimentali, con una legge di potenza della variabile sottoraffreddamento, derivando la quale si poteva ottenere l'andamento della velocità di nucleazione:

$$N = K(\Delta T)^n \tag{19}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -nK(\Delta T)^{n-1}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{20}$$

  Dove K e n sono costanti sperimentali dipendenti dalla lega e dai parametri di processo. Esperienze sperimentali portate avanti da Oldfield su ghise grigie confermarono questa relazione individuando n=2 per queste leghe.
- Il modello proposto nel 1975 da ***Maxwell e Hellawell*** [26] utilizzava una distribuzione di Boltzmann per descrivere l'energia degli atomi che vanno a formare il germe cristallino. Senza entrare nei dettagli, impiegando la ΔG_n^{Heter} dell' eq. (17) in una distribuzione di Maxwell-Boltzmann, si può ottenere la seguente formulazione della *velocità di nucleazione in funzione di sottoraffreddamento* ΔT *e bagnabilità delle particelle (espressa con la* $f(\theta)$ *descritta nell' eq. (18))* :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \mu(N_s - N_i)exp\left[\frac{f(\theta)}{\Delta T^2(T - \Delta T)}\right] \qquad (21)$$

dove N_s è il numero di particelle eterogenee sulle quali può avvenire la nucleazione, N_i è il numero di particelle che hanno nucleato entro l'istante i-esimo, μ è una costante sperimentale.

Altri modelli continui introducevano alcune funzioni statistiche per tenere conto della distribuzione di differenti dimensioni dei grani all'interno dello stesso getto.

- ***Thevoz*** [16] introduce una distribuzione Gaussiana di nuclei in funzione del sottoraffreddamento:

$$\frac{\partial N}{\partial(\Delta T)} = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} exp\left[\frac{(\Delta T - \Delta T_N)^2}{2(\Delta T_\sigma)^2}\right] \qquad (22)$$

  dove ΔT_N *è il sottoraffreddamento* medio e ΔT_σ *è la deviazione standard* ed N_s *è il numero di particelle eterogenee* sulle quali può avvenire la nucleazione.

- ***Goettsch e Dantzig*** [27] propongono una legge quadratica di distribuzione del numero dei grani in funzione della loro dimensione: $N = a_0 + a_1 r + a_2 r^2$ (23). Questa relazione permette il calcolo del *numero* $N(r)$ *di nuclei* di un dato *raggio* r, in funzione di N_s , *numero di substrati eterogenei* e di R_{max}, R_{min} *raggio massimo e minimo dei grani* :

$$N(r) = \frac{3N_s}{(R_{max} - R_{min})^3}(R_{max} - r)^2 \qquad (24)$$

Nella maggior parte dei casi, modelli di nucleazione continua con uno o due parametri, aggiustabili in base a tipologia di lega e trattamento come ad esempio quello di Oldfield [25], sono risultati sufficienti per ottenere buoni riscontri con i dati sperimentali.

Modelli di nucleazione istantanei

I modelli di nucleazione istantanei si basano sull'ipotesi che tutti i nuclei si generino alla medesima temperatura [28]. La velocità di nucleazione $\partial N/\partial t$ può essere comunque calcolata secondo la seguente formula generale [29]:

$$\frac{dN}{dt} = \mu_1(N_s - N_i)exp\left(-\frac{\mu_2}{\Delta T^2}\right) \qquad (25)$$

dove N_s è il numero di particelle eterogenee sulle quali può avvenire la nucleazione, N_i è il numero di particelle che hanno nucleato entro l'istante i-esimo, $\mu_1\mu_2$ sono costanti sperimentali.

Poiché si stanno descrivendo fenomeni pressoché istantanei, l'eq. (25) può anche essere scritta come $\partial N/\partial t = N_s\delta(T - T_N)$ (26) dove *δ è il delta della funzione di Dirac* . L'integrazione dell'eq. (26) dà un *numero di nuclei totale N_s ad una temperatura di nucleazione T_N*. Da questa osservazione si nota come, nonostante $\mu_1\mu_2$ influenzino la velocità di nucleazione, il numero finale dei grani è determinato unicamente da N_s. Con queste ipotesi, Stefanescu et al. [28] descrivono una delle più comuni forme per la legge di nucleazione istantanea come: $N = a + b\dot{T}$ (27) con *a* e *b costanti sperimentali*.

I modelli di nucleazione istantanei sono risultati molto efficaci e veloci a livello computazionale basandosi semplicemente sul dati sperimentali relativi al numero di nuclei finale. L'affidabilità delle previsioni ottenibili con questi modelli istantanei è direttamente correlata all'accuratezza delle misure sperimentali da cui derivano ed alla coerenza fra il campo di condizioni di processo indagate sperimentalmente e numericamente

2.3.2.3 Accrescimento

La solidificazione di molte delle leghe impiegate nella pratica industriale, come acciai e diverse leghe leggere che presentano una singola fase principale, dà luogo solitamente a soluzioni solide. In funzione delle condizioni di raffreddamento e dei *gradienti di composizione chimica G*, si manifestano differenti tipologie di accrescimento (planare o cellulare, dendritico colonnare o equiassico) le quali danno luogo a strutture solide morfologicamente differenti all'interno della restante fase liquida (fig. 2.6).

Fisica del fenomeno

Prima di entrare nel dettagli dei modelli microstrutturali di accrescimento è opportuno fare alcuni richiami alla fisica del fenomeno, il quale può avvenire solo dopo la formazione di nuclei stabili, omogenei o eterogenei. In figura 2.5, è rappresentato

l'avanzamento, lungo la direzione z, del fronte di solidificazione di una lega con *composizione nominale* C_0 ed i diagrammi relativi alla concentrazione di soluto ed alle temperature di liquidus della lega in funzione della distanza dal fronte di solidificazione stesso.

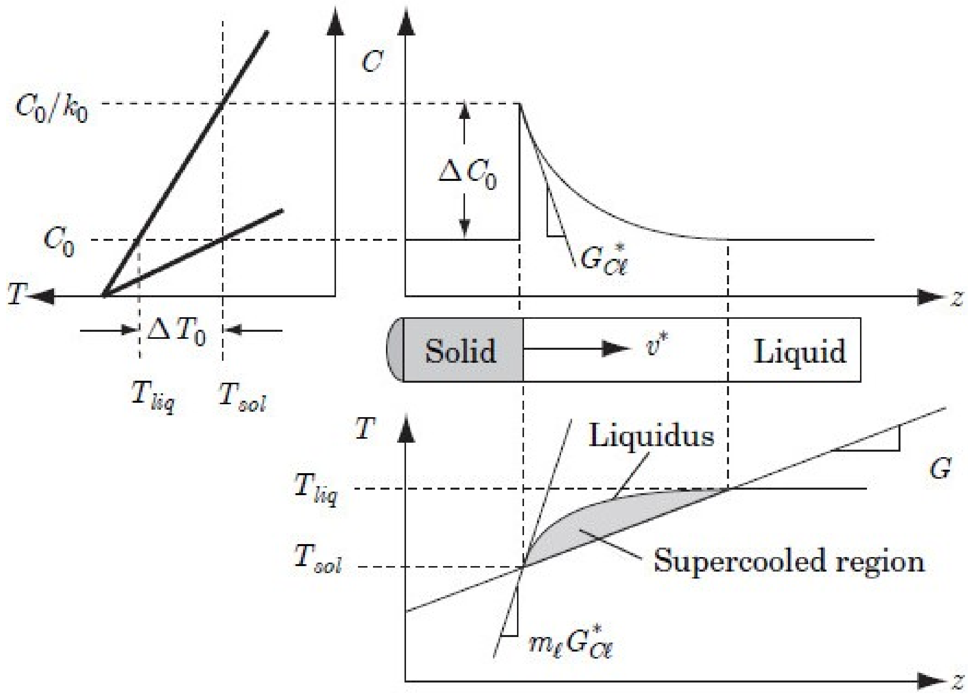


Figura 2.5 – Illustrazione del criterio di sottoraffreddamento costituzionale per di la stabilità di un interfaccia piana in leghe binarie in condizioni di raffreddamento monodirezionali [1]

Dall'intersezione con il diagramma di fase semplificato (lineare) si individua la *temperatura* T_{sol} *del solido* sul fronte di solidificazione per una lega di *composizione nominale* C_0 . Di conseguenza anche le prime particelle di liquido a contatto con il fronte di solidificazione sono alla stessa *temperatura* T_{sol}. Incrociando la linea di liquidus del diagramma con la T_{sol}ottenuta si trova la *concentrazione del liquido all'interfaccia* $C_L^* = C_0 / k_0$. La formazione di una soluzione solida interstiziale porta infatti all'espulsione della specie chimica in eccesso verso il liquido caratterizzato, in questo caso, da solubilità maggiore. La

concentrazione C_L *del liquido* va poi diminuendo mano a mano che ci si allontana dal fronte di solidificazione, fino a tornare, ad una certa distanza, alla *concentrazione iniziale* C_0 . Di conseguenza anche la temperature di liquidus locali della lega subisce variazioni in funzione della distanza dal fronte di solidificazione.

Se si considera un accrescimento del fronte di solidificazione di tipo planare (***interfaccia stabile***) per una lega binaria, a velocità di avanzamento costante e con un *gradiente di temperatura* $G > 0$, si può scrivere l'andamento nel liquido della *concentrazione* $C_l(z)$ e di conseguenza della *temperature di liquidus* $T_{liq}(z)$ secondo le seguenti formulazioni esponenziali [1]:

$$C_l(z) = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(\frac{v_p z}{D_l}\right)\right] \tag{26}$$

$$T_{liq}(z) = T_{sol} + m_l \frac{dC_l}{dz} = T_{sol} + \Delta T_0 \left[1 - \exp\left(\frac{v_p z}{D_l}\right)\right] \tag{27}$$

Dove:

- $k_0 = C_s/C_l$: *coeff. di distribuzione all'equilibrio per una lega di composizione* C_o
- D_l *: diffusività del soluto nel liquido*
- $m_l = dT_l/dC_l$*: pendenza della linea di liquidus del diagramma di fase*
- v_p *: velocità di avanzamento del fronte di solidificazione (dz/dt)*
- $\Delta T_0 = -m_l \Delta C_0 = T_{liq} - T_{sol}$ *: intervallo nominale di solidificazione*

Inoltre, derivando la (26) in funzione della *distanza z dall'interfaccia* è possibile ricavare il valore del *gradiente di concentrazione del soluto* G^*_{Cl} *all'interfaccia stessa (z=0)* :

$$G^*_{Cl} = \left.\frac{dC_l}{dz}\right|_{z=0} = -\frac{C_0\ (1 - k_0)v_p}{k_0 D_l} = -\frac{\Delta C_0\ v_p}{D_l} \tag{28}$$

Dove $\Delta C_0 = C^*_L - C_s = C^*_L - C_0 = C_0/k_0 - C_0 = C_0(1 - k_0)/k_0$ *è la differenza di composizione fra la fase solida e quella liquida all'interfaccia.*

Tiller e Jackson [37] hanno dato una spiegazione euristica del meccanismo per il quale un interfaccia planare diventa instabile per una lega binaria. Facendo riferimento alla figura 2.5 , se la *temperatura effettiva* $T_l(z)$ *del liquido* di fronte all'interfaccia è maggiore della temperatura $T_{liq}(C_l(z))$ *di liquidus* locale, allora ogni perturbazione

dall'interfaccia in poi subirà una rifusione. Questa condizione viene detta di ***interfaccia stabile***:

$$T_l(z) \geq T_{liq}(C_l(z)) \tag{29}$$

Per un gradiente G costante di temperatura effettiva nel liquido può essere scritta come $T_l(z) = T_{sol} + Gz$. Sostituendo questo termine e le eq. (27) e (28) e semplificando, si può riscrivere la condizione di equilibrio all'interfaccia come:

$$\mathrm{G} \geq m_l G_{Cl}^* = -m_l \frac{\Delta C_0 \ v_p}{D_l} = \frac{\Delta T_0 \ v_p}{D_l} \tag{30}$$

Separando le variabili di processo dalle proprietà dei materiali, la condizione di stabilità all'interfaccia (***Criterio di Chalmers***) si può scrivere in maniera più pratica secondo la seguente forma:

$$\frac{\mathrm{G}}{v_p} \geq \frac{\Delta T_0}{D_l} \tag{31}$$

Al contrario, in caso di ***interfaccia instabile***, si ha una zona al di fuori dell'interfaccia, detta *zona sottoraffreddata* (*supercooled region*) dove la temperatura effettiva della lega è minore della temperatura di liquidus locale ($T_l(z) < T_{liq}(C_l(z))$). In questo caso una perturbazione del fronte di solidificazione piano può continuare il suo accrescimento e l'interfaccia diviene instabile dando luogo a strutture, solitamente dendritiche, che solidificano verso la zona liquida. Similarmente all'eq. (30), si può scrivere il seguente ***criterio di sottoraffreddamento costituzionale*** che definisce la zona dove può avvenire questo tipo di accrescimento dendritico:

$$\mathrm{G} < m_l G_{Cl}^* \tag{32}$$

In figura 2.6 si riportano diverse tipologie di accrescimento con interfacce stabili e instabili.

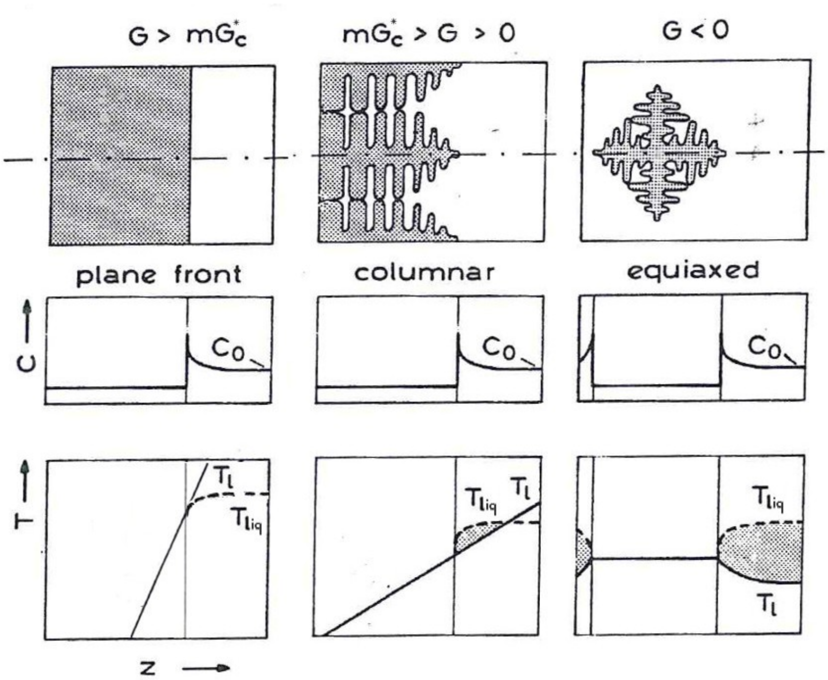


Figura 2.6 – Differenti tipologie di accrescimento e relativi andamenti di concentrazione del soluto C, Temperature T, Temperature di Liquidus T_{liq}

Modellazione del fenomeno

Durante i processi di fonderia la tipologia di accrescimento più comune è quella dendritica. Di conseguenza, in letteratura, i primi approcci alla modellazione dei fenomeni di accrescimento si sono concentrati nella descrizione della crescita di strutture dendritiche, equiassiche o colonnari che fossero. In realtà, nel caso della ghisa sferoidale il fenomeno principale che governa la solidificazione è la formazione di grani eutettici più o meno sferici, mentre la crescita delle dendriti della fase austenitica risulta, almeno in prima analisi, un fenomeno marginale. Ai fini della trattazione risulta comunque necessario presentare, in maniera sintetica, i principali modelli microstrutturali di accrescimento dei grani partendo dalle prime formulazioni che furono appunto sviluppate per strutture dendritiche.

Una revisione accurata dello stato dell'arte, riguardante la accrescimento dendritico equiassico per sostanze pure, è stata effettuata nel 1981 da Huang and Glicksmann [36]. In generale, per una lega binaria, i modelli di accrescimento dendritico devono

descrivere due differenti fasi del fenomeno. La prima fase è caratterizzata da una crescita libera delle dendriti nel liquido e governata dall'andamento delle temperature e della concentrazione delle specie chimiche. La seconda fase inizia quando le dendriti iniziano a toccarsi ed è governata da fenomeni di schiacciamento (*impingement*) o di unione (*coarsening*) dei diversi grani. Per un approfondimento sulla modellazione dei fenomeni che coinvolgono questa seconda fase si rimanda ai modelli di Kattamis e Fleming [38]

Alla base delle formulazioni che descrivono la prima fase di ***crescita libera*** vi sono i modelli cinetici che descrivono la semplice ***crescita lineare dell'estremità di una dendrite***. Si può dimostrare [35] che la velocità lineare di accrescimento V di una dendrite in un sistema binario può essere calcolata secondo la seguente formula funzione del sottoraffreddamento ΔT:

$$V = \mu \, \Delta T^2 \tag{33}$$

Nelle applicazioni pratiche, il coefficiente di crescita μ viene spesso valutato direttamente tramite campagne sperimentali. Ad ogni modo può essere definito anche tramite accurate formulazioni analitiche. Si riporta l'espressione analitica proposta da Fisher e Kurtz [24] per il calcolo del coefficiente di crescita μ di una estremità di una dendrite di forma emisferica nel caso di ***accrescimento colonnare***:

$$\mu = \frac{D_l}{\pi^2 \Gamma m_l (k-1) C_l^*} \tag{34}$$

Dove:

- C_l^* *è la concentrazione del liquido all'interfaccia*
- $k = C_s/C_l$ *è il coefficiente di distribuzione all'equilibrio*
- $\Gamma = \sigma / \Delta s_f$ *è il coefficiente di Gibbs-Thomson (per molti metalli dell'ordine di* $10^{-7} Km$) *, dipendente dall'energia di interfaccia solido/liquido* σ *e dall'entropia specifica di fusione della lega* Δs_f.

E' possibile ottenere anche formulazioni più accurate, le quali non verranno riportate per ragioni di sintesi della trattazione, considerando geometrie paraboliche o solidi di rivoluzione per la descrizione dell'estremità delle dendriti.

Nel caso di ***accrescimento equiassico*** dendritico la formulazione è del tutto similare con l'aggiunta di un termine dipendente dal *calore*

latente L rilasciato dalla particella e dalla *diffusività termica nel liquido* α_l (al contrario del caso colonnare, dove il calore viene smaltito solitamente attraverso il solido verso una parete, in questo caso è la particella solida a cedere calore al liquido) [36]:

$$\mu = \frac{1}{2\pi^2 \Gamma}\left[\frac{m_l(k-1)C_l^*}{D_l} + \frac{L}{c_p \alpha_l}\right]^{-1} \tag{35}$$

Tutti questi modelli richiedono informazioni sulle relazioni fra C_s e C_l . Per sistemi binari la relazione è definita dalle curve di solidus e liquidus del diagramma di fase ad una data temperatura ed è descritta dal *coefficiente k di partizione* e *dall'inclinazione* m_l *della linea del liquidus*. Nel caso di leghe multicomponente la formulazione si complica in quanto il coefficiente di partizione è funzione della concentrazione di tutti gli elementi in lega. Inoltre le curve di liquidus e solidus divengono superfici di diagrammi a più di due dimensioni. Per la risoluzione delle eq. (34-35) per leghe multicomponente sono stati sviluppati diversi approcci, fra i quali anche il metodo CALPHAD [39] per la definizione dei diagrammi di fase, che tengono conto dell'influenza pesata di ogni singolo componente [40,41].
I modelli più complessi, come quelli proposti da Boettinger [32], Wheeler [33] e Beckermann [43] sono arrivati a descrivere i fenomeni cinetici di accrescimento di geometrie dendritiche complesse, tenendo conto non solo del campo di temperature e di concentrazione del soluto ma anche delle tensioni superficiali e dei fenomeni di capillarità fra i rami adiacenti. Grazie a questi modelli è possibile stimare parametri geometrici quali lunghezza di rami primari e secondari, nonché le distanze i rami stessi. Purtroppo, modelli come questi risultano spesso limitati a studi teorici a causa della forte complessità di calcolo, che li rende di fatto poco applicabili in strumenti software di simulazione di processi fusori. Di conseguenza sono stati proposti svariati modelli semplificati di interesse ingegneristico, i quali non si propongono di descrivere la complessità geometrica delle dendriti, basandosi su ***tecniche di volumi medi equivalenti*** (***Volume Averaged Dendrite Models***) [42]. Queste tecniche, accoppiate con modelli cinetici di crescita lineare della dendrite e con le equazioni di conservazione dell'energia e delle concentrazioni delle specie chimiche, permettono l'implementazione nei software di simulazione della solidificazione.

In figura 2.7, per due tipologie differenti di dendriti equiassiche, sono rappresentati:

- *il volume sferico* v_s *di raggio* r_s *equivalente al volume solido della dendrite*
- *il volume* v_e *dell'inviluppo dendritico, definito dalla superficie a contatto con le estremità di tutti i rami primari e secondari della dendrite stessa*
- *il volume sferico di raggio* r_e *corrispondente al volume della dendrite compresa la porzione di liquido interdendritico (volume equivalente dell'inviluppo dendritico)*
- *il volume sferico* v_f *di raggio* r_f *equivalente al volume finale del grano.*

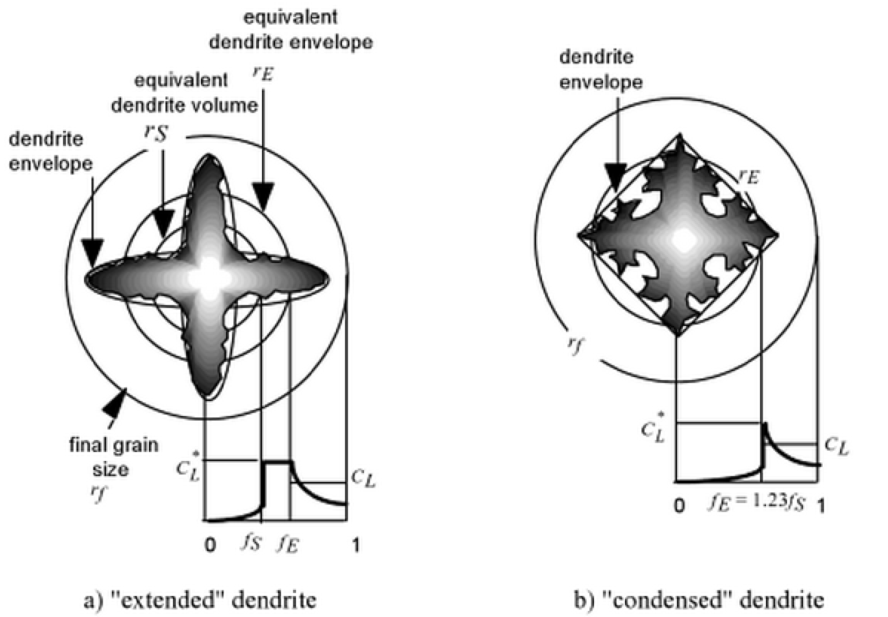


Figura 2.7 - Volumi equivalenti e profili di concentrazioni associati in modelli ai volumi medi equivalenti (*Volume Averaged Dendrite Models*) di solidificazione di dendriti equiassiche.

Nel caso della tipologia detta a ***dendriti condensate,*** tipica di forti sottoraffreddamenti, si ha $r_e \cong r_s$ (fig. 2.7a) in quanto il volume solido della dendrite è dello stesso ordine di grandezza del volume dell'inviluppo dendritico. Invece, nel caso della tipologia detta a

dendriti estese, si ha $r_e \gg r_s$ (fig. 2.7b) in quanto, solitamente in condizioni di sottoraffreddamenti bassi, le dendriti primarie accrescono molto rispetto alle secondarie dando luogo a geometrie poco compatte.
Il problema principale da risolvere è definire una formulazione per il raggio del grano equiassico e quindi per la velocità di accrescimento del grano. Dall'osservazione dei volumi descritti in figura 2.7 si può scrivere il seguente sistema di equazioni:

$f_s = \frac{v_s}{v_f} = \left(\frac{r_s}{r_0}\right)^3$ frazione di solido nell'elemento di volume (36a)

$f_e = \frac{v_e}{v_f} = \left(\frac{r_e}{r_0}\right)^3$ frazione di volume dell'inviluppo dendritico (36b)

$f_i = \frac{f_s}{f_e}$ frazione di solido interna (36c)

Queste tre relazioni possono descrivere completamente la crescita e la morfologia equivalente della dendrite. Infatti, se si assume che la *velocità di crescita V_e dell'inviluppo dendritico* sia governata dagli stessi modelli sviluppati per la crescita lineare dell'estremità di una dendrite (eq. (33)(35)), si può scrivere :

$$r_e(t) = \int_0^t V_e \, dt \qquad (37)$$

Dove V_e è appunto nota dalle eq. (33) e (35). Inoltre, conoscendo il *numero finale di grani per unità di volume N*, anche il *raggio finale del grano* r_0 è dato noto:

$$r_0 = (4\pi N/3)^{-1/3} \qquad (38)$$

Il sistema di equazioni (36) è quindi risolvibile tramite la definizione di f_i. Dustin e Kurz nel 1986 proposero un modello semplificato per dendriti compatte nel quale, a seguito di osservazioni sperimentali si imponeva $f_i = 0.3$. Infine, secondo un modello più avanzato, proposto da Nastac e Stefanescu [43], l'equazione finale per la descrizione della frazione solida nel tempo si può scrivere come :

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \left(\frac{18}{\pi}\right)^{1/3} f_s \frac{V_e}{r_e} \qquad (39)$$

Nella (39) V_e è sempre calcolato secondo l'eq. (33) nella quale si considera un sottoraffreddamento definito come $\Delta T = T_M + mC_l^l -$

T_{bulk} , *dove* C_l^l *è la concentrazione media del liquido extradendritico* e T_{bulk} è *la temperatura media nel volume di controllo.*
Per ulteriori approfondimenti sull'argomento si rimanda ad una serie di articoli [44-46] nei quali Wang e Beckermann hanno proposto modelli più avanzati per l'accrescimento dendritico che tengono conto della diffusione del soluto in leghe multicomponente.

Modellazione dell'accrescimento di eutettici

Per concludere la trattazione generale riguardante i modelli di accrescimento, è necessario fare cenno anche alla modellazione dell'accrescimento di fasi eutettiche, la quale verrà poi affrontata nel caso specifico dell'eutettico grafite sferoidale/austenite nel capitolo 2.4. In generale la *velocità radiale di crescita di un grano eutettico* V può essere descritta con la stessa espressione della (33) con un differente *coefficiente* μ ricavato solitamente da dati sperimentali:

$$V = \mu_e \Delta T^2 \qquad (40)$$

Il coefficiente μ_e varia sensibilmente rispetto a quello calcolato secondo la formula 32 in quanto il fenomeno di solidificazione eutettica può essere considerato pressoché stazionario. In tabella 2.2 si riportano alcuni valori indicativi di μ e μ_e derivati attraverso campagne sperimentali [7].

Tabella 2.2 - Valori sperimentali dei coefficienti di accrescimento dei grani μ e μ_e validi per alcune leghe selezionate

Lega	Coeff. di Accrescimento dendritico equiassico μ $[m \cdot s^{-1} \cdot K^{-2}]$	Coeff. di Accrescimento eutettico μ_e $[m \cdot s^{-1} \cdot K^{-2}]$
Ghisa Grigia	3-9 $\cdot\ 10^{-8}$	9.8 $\cdot\ 10^{-8}$
Ghisa Bianca	2.5 $\cdot\ 10^{-6}$	3.69 $\cdot\ 10^{-5}$
Leghe Alluminio-Silicio	$10^{-6} \cdot 10^{-7}$	1.07 $\cdot\ 10^{-5}$

2.4 APPLICAZIONE DI MODELLI MICROSTRUTTURALI NELLE GHISE SFEROIDALI

In seguito saranno affrontati i modelli , basati sulla formulazione generale appena descritta per la previsione micro strutturale, nel caso specifico della solidificazione di una ghisa sferoidale di composizione chimica prossima a quella eutettica.

I meccanismi che interessano la formazione delle microstrutture di una ghisa sferoidale si possono distinguere in tre fenomeni principali:

- ***solidificazione della fase primaria***, caratterizzata da dendriti austenitiche nel caso di una ghisa ipoeutettica o grafite nel caso di una ghisa ipereutettica;
- ***solidificazione della fase eutettica stabile***, caratterizzata da strutture dette sferoidi, composti da nuclei sferici di grafite circondati da grani più o meno sferici di austenite;
- ***trasformazione eutettoidica allo stato solido***, caratterizzata dalla trasformazione dell'austenite in ferrite e/o perlite.

In caso di raffreddamenti molto rapidi, che portino la lega liquida sotto la temperatura di eutettico metastabile, si può avere la solidificazione diretta di strutture ledeburitiche indesiderate. Nella pratica fusoria della ghisa sferoidale, la lega liquida difficilmente viene raffreddata sotto tale temperatura, se non in alcune zone periferiche sottili del getto spesso appartenenti a sovrametalli o a zone da asportare. Per tale motivo, la trattazione riguardante la ***formazione della fase eutettica metastabile***, di fondamentale importanza nel caso delle ghise bianche, non verrà considerata in questa sede.

Le ghise studiate durante le esperienze sperimentali oggetto di questa tesi presentano tutte composizione prossime all'eutettico, di conseguenza le frazioni presenti di austenite e/o grafite primarie risultano sempre molto basse rispetto alla fase eutettica principale. Quindi, per ragioni di sintesi, in questo paragrafo non verrà trattata la rassegna degli innumerevoli modelli che descrivono la formazione della fase primaria austenitica. Ad ogni modo, il fenomeno può essere modellato secondo formulazioni similari a quelle esposte nel capitolo 2.3.2.

2.4.1 Solidificazione dell' eutettico austenite - grafite

Nei capitoli precedenti si sono affrontate trasformazioni nelle quali una singola fase, solitamente una soluzione solida, si accresce dalla lega liquida. Durante una trasformazione eutettica, invece, avviene il passaggio diretto del liquido a due fasi solide. A seconda della lega, esistono innumerevoli morfologie di strutture derivanti dalle trasformazioni eutettiche (Regular, Irregular, Faceted-Faceted, Faceted-NonFaceted, Nodular, Divorced, etc.). Si fa riferimento ai testi [1] e [24] per una rassegna dei modelli che descrivono la formazione di ognuna di queste tipologie di eutettico, come ad esempio le modellazioni proposte da Jackson e Hunt (1966), Fredrickson e Svensonn (1986), Stefanescu e Kanetkar(1987), Kurtz e Fisher (1989), Li,Liu e Loper (1990), etc.

In [47,48] Stefanescu effettua una approfondita indagine bibliografica sui meccanismi di formazione delle microstrutture delle ghise e sulla loro modellazione. Secondo Stefanescu, in una ghisa sferoidale, la solidificazione delle due fasi, grafite ed austenite, avviene secondo le regole di quella che si definisce una ***trasformazione eutettica divorziata***. (fig. 2.8)

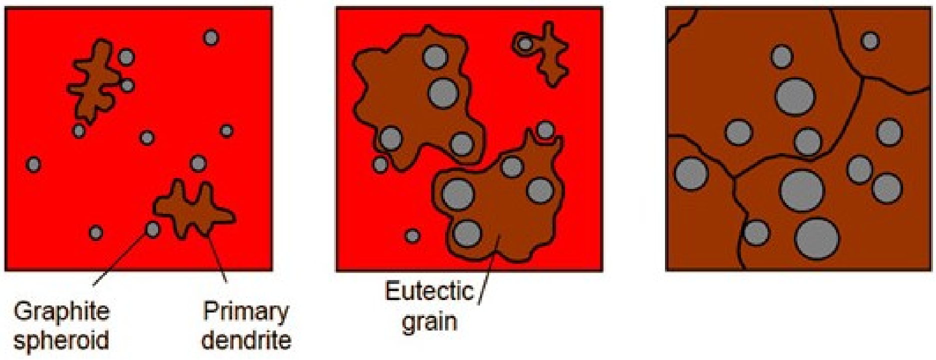


Figura 2.8 - Schema della sequenza di formazione divorziata dei grani eutettici in ghise sferoidali

E’ generalmente accettato che, raggiunta la temperatura eutettica T_e, la reale sequenza di solidificazione dell’eutettico austenite-grafite di una ghisa sferoidale è la seguente [7]:

1) Nucleazione indipendente di dendriti austenitiche e sferoidi grafitici;
2) Accrescimento molto limitato degli sferoidi di grafite nel liquido;
3) Ulteriore nucleazione di grafite all’interfaccia austenite-liquido;
4) Collisione degli sferoidi grafitici nucleati nel liquido con le dendrite austenitiche a causa di fenomeni convettivi o di flottazione;
5) Incapsulamento della grafite all’interno dell’austenite, immediato o dopo collisione;
6) Accrescimento significativo degli sferoidi di grafite per diffusione del carbonio attraverso il guscio austenitico;
7) Accrescimento del grano austenitico in parte per diffusione del carbonio ed in parte per il sottoraffreddamento del liquido.

I fenomeni sopra descritti sono schematizzati in maniera semplificata in fig. 2.8 e trovano conferma nelle immagini al SEM riportate in fig. 2.9.

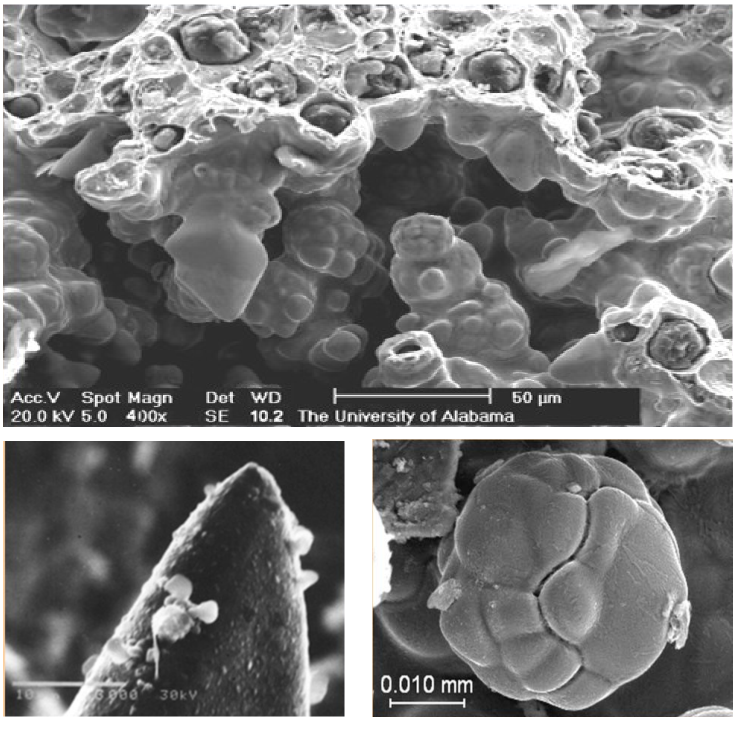


Figura 2.9 - Immagini al SEM di strutture eutettiche in ghise sferoidali in presenza di zone di microritiro. Compresenza di sferoidi completamente accresciuti accanto a strutture dendritiche. Ingrandendo si notano anche piccoli sferoidi di grafite non completamente accresciuti depositati sulle strutture dendritiche [47].

La modellazione di un fenomeno di tale complessità non è cosa facile e richiede una serie di semplificazioni più o meno drastiche. Ad ogni modo, i diversi modelli sviluppati nel tempo, non descrivono il fenomeno secondo le 7 fasi illustrate in precedenza, basandosi di solito sulla descrizione di solo due fenomeni principali:

A. Nucleazione di sferoidi di grafite

B. Accrescimento contemporaneo di grani sferici composti da grafite circondata da un guscio di austenite.

La diffusione del carbonio attraverso il guscio austenitico è uno dei principali fenomeni che governa il meccanismo di accrescimento del cosiddetto "grano eutettico".

A. Nucleazione di sferoidi di grafite

Nella pratica fusoria della ghisa è noto che i principali fattori che influenzano la nucleazione sono inoculazione e sottoraffreddamento. Il trattamento di inoculazione (dispersione nel bagno di materiali a base di Fe e Si contenenti particelle X=Al,Ca,Sr,Ba,Mn,Ce ed altre "terre rare") fornisce siti per la nucleazione eterogenea esogena, diminuendo il sottoraffreddamento necessario per ottenere un nucleo stabile (vedi par. 2.3.2.2) [49].

Nella ghisa sferoidale anche il trattamento di sferoidizzazione a base di Magnesio ha un ruolo cruciale nei fenomeni di nucleazione. Come ben noto nella pratica fusoria, è proprio il Magnesio, in virtù della sua reattività con Zolfo ed Ossigeno, a permettere la crescita in forma sferica della grafite.

Secondo Sadocha e Gruleski [50] il naturale accrescimento nel ferro liquido della grafite, caratterizzata da un reticolo cristallino a piani esagonali (fig. 2.10), è quello sferico, cioè in direzione perpendicolare al piano basale [1001]). L'accrescimento lamellare, perpendicolare al piano prismatico [1010], sarebbe invece una forma modificata dovuta principalmente alla larga presenza di solfuri ed ossidi nel bagno di metallo fuso [51].

Skaland et al. [52] proposero che la maggioranza dei siti di nucleazione nella ghisa sferoidale fossero costituiti da prodotti primari o secondari del trattamento al Magnesio. In particolare (fig. 2.11) proponevano che i nuclei degli sferoidi fossero costituiti da solfuri (MgS, CaS) ricoperti da

ossidi o silicati di Magnesio (MgO-SiO_2, 2MgO-SiO_2). L'inoculazione di Ferro silicio con altri metalli X darebbe luogo, sulla superficie dello strato di ossidi, alla formazione di Silicati Esagonali (XO-SiO_2 o XO-Al_2O_3-2 SiO_2), probabilmente attraverso una reazione di scambio con gli ossidi di magnesio MgO.

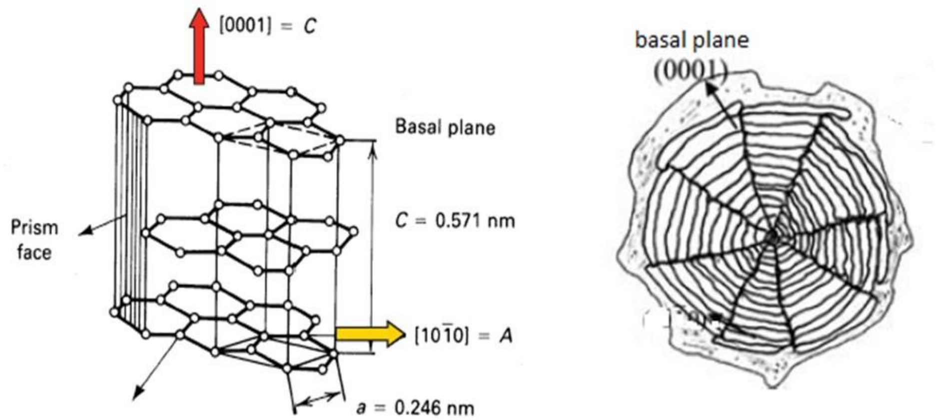


Figura 2.10 - Struttura cristallina della grafite ed accrescimento secondo il piano basale [0001]

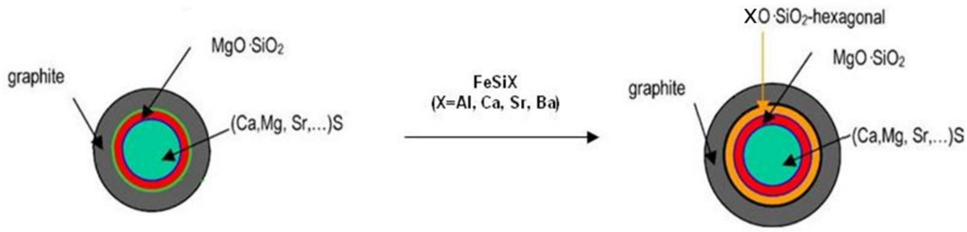


Figura 2.11 - Meccanismo di formazione di nuclei di grafite in ghise sferoidali [48].

Anche Jacobs et al. [53], attraverso dati derivanti da osservazioni al SEM, sostengono che gli sferoidi nucleano su inclusioni di solfuri e ossidi di circa 1μm di diametro. Queste inclusioni sono formate da due strati : all'interno solfuri (MgS, CaS), all'esterno ossidi e silicati esagonali. La bassa energia all'interfaccia fra questi substrati esterni e la grafite favorirebbe il deposito e la crescita della grafite, aumentando di fatto il potere nucleante della fase grafitica. Inoltre, questi strati

esterni fungono da separazione con i solfuri all'interno, i quali, senza questa barriera, causerebbero una crescita lineare e non sferica della grafite. Nonostante queste considerazioni, il dibattito sui meccanismi di nucleazione ed accrescimento della grafite risulta ancora aperto.

Vista la complessità dei meccanismi di nucleazione eutettica per ghise sferoidali, gli approcci più efficaci alla modellazione del fenomeno si sono basati su semplici versioni del ***modello di Oldfield:*** (par. 2.3.2.2):

$$N = K(\Delta T)^n \tag{19}$$

I valori delle *costanti empiriche* K ed n devono essere valutati attraverso campagne sperimentali mirate, risultando rappresentativi non solo della composizione chimica della lega, ma anche dei parametri di trattamento del bagno quali composizione e quantità dei diversi inoculanti. Il *sottoraffreddamento* ΔT *è inteso rispetto alla Temperatura di Eutettico Stabile*.

In tempi recenti, Skaland et Al. [52] hanno fornito una quantificazione più accurata delle leggi di nucleazione che tiene conto dell'effetto di **evanescenza del Magnesio** (**fading effect**):

$$N = c \ln \frac{1.33 + 0.64 t_{end}}{1.33 + 0.64 t_{start}} \Delta T^2 \tag{41}$$

con c costante sperimentale e t_{start}, t_{end} *intervalli di tempo fra l'inoculazione e rispettivamente l'inizio e la fine della solidificazione locale.*

B. Accrescimento contemporaneo di grani sferici composti da grafite in un guscio austenitico

La formazione di grafite impoverisce il carbonio nella lega liquida intorno ai centri di nucleazione. Ciò crea le condizioni per la formazione di austenite intorno allo sferoide di grafite, dando luogo ad una sorta di guscio austenitico di forma sferica attorno ad esso. Una volta formatosi questo guscio, un ulteriore accrescimento della grafite può avvenire solo per diffusione del carbonio dal liquido attraverso lo strato solido di austenite. Una volta incapsulata nell'austenite, la grafite mantiene la forma sferica durante l'accrescimento, essendo questo governato da fenomeni isotropi di diffusione.

L'accrescimento del "grano eutettico" può essere quindi calcolato attraverso valutazioni sul gradiente di composizione fra le interfacce austenite/liquido e austenite/grafite (fig. 2.12).

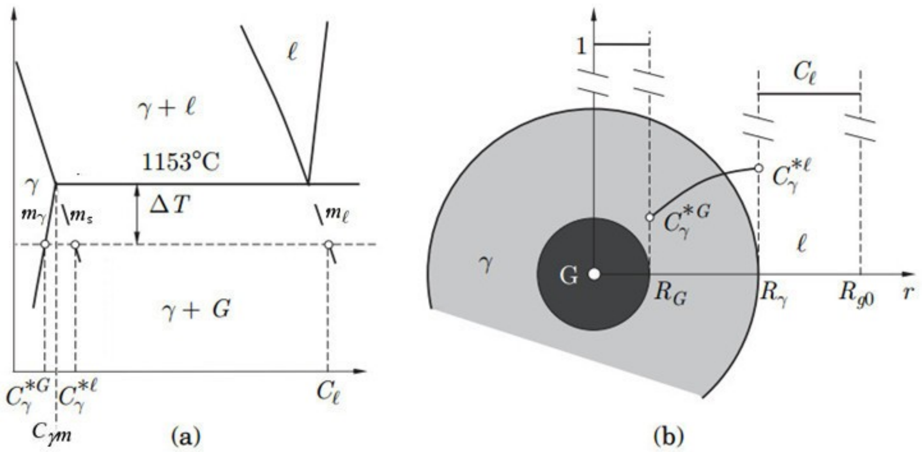


Figura 2.12 - (a) Diagramma Fe-C-Si semplificato in una sezione a Si costante. (b) Schema del profilo di concentrazione di carbonio lungo il sistema sferoide di grafite/guscio austenitico/liquido.

- Nel 1972 **Wetterfall, Fredriksson e Hillert** [54] svilupparono un modello analitico per il calcolo dell'accrescimento di una singola particella sferica composta dal sistema sferoide grafitico/guscio austenitico governato da leggi di diffusione del carbonio. Il modello si basava sull'assunzione principale di un accrescimento controllato da un fenomeno stazionario di diffusione del carbonio attraverso il guscio austenitico. Altre ipotesi sono la densità delle fasi costante e la completa miscibilità del soluto nel liquido. Facendo riferimento alla figura 2.12, si definiscono le variabili della formulazione del fenomeno:

- x, y *incognite della notazione che individuano la tipologia di fase: grafite g, austenite* γ *, liquido l*
- r_x *raggio relativo alla fase x [m]*
- ρ_x *densità della fase x [kg/m3]*
- D_x *coefficiente di diffusione del carbonio nella fase x[m2/s]*

- C_x^{*y} *concentrazione (frazione massica) di carbonio nella fase x, eventualmente all'interfaccia con la fase y*
- $V_x = dr_x/dt$ *Velocità di crescita radiale della fase x [m/s]*

Considerando le equazioni di conservazione di massa per il carbonio all'interfaccia grafite/austenite ($r = r_g$) insieme alle equazioni di diffusione (Fick's law), si ottiene:

$$\frac{dr_g}{dt}\rho_g\left(1 - C_\gamma^{*g}\right) = \rho_\gamma D_\gamma \left(\frac{\partial C_\gamma}{\partial r}\right)_{r_g} \tag{42}$$

L'andamento della concentrazione di carbonio nel guscio di austenite $C_\gamma\ (r)$ e la sua derivata per r_g si possono scrivere [1] come:

$$C_\gamma\ (r) = \frac{C_\gamma^{*l} r_\gamma\left(r_g/r - 1\right) + C_\gamma^{*g} r_\gamma\left(1 - r_\gamma/r\right)}{(r_g - r_\gamma)} \tag{43a}$$

$$\left(\frac{\partial C_\gamma}{\partial r}\right)_{r_g} = \frac{r_\gamma(C_\gamma^{*l} - C_\gamma^{*g})}{r_g(r_g - r_\gamma)} \tag{43b}$$

sostituendo la (43b) nel bilancio (42) si ottiene la ***velocità di accrescimento della grafite*** $\boldsymbol{V_g}$:

$$\dot{V_g} = \frac{dr_g}{dt} = D_\gamma \frac{\rho_\gamma}{\rho_g}\frac{\left(\frac{\partial C_\gamma}{\partial r}\right)_{r_g}}{(1 - C_\gamma^{*g})} = D_\gamma \frac{\rho_\gamma}{\rho_g}\frac{r_\gamma}{r_g(r_g - r_\gamma)}\frac{(C_\gamma^{*l} - C_\gamma^{*g})}{(1 - C_\gamma^{*g})} \tag{44}$$

Con la stessa procedura, partendo dal bilancio di massa del carbonio alle interfacce del guscio austenitico e conoscendo la $C_\gamma\ (r)$, si ricava la ***velocità di accrescimento dell' austenite*** $\boldsymbol{V_\gamma}$:

$$V_\gamma = \frac{dr_\gamma}{dt} = D_\gamma \frac{r_g}{r_\gamma\left(r_\gamma - r_g\right)}\frac{C_\gamma^{*l} - C_\gamma^{*g}}{C_l - C_\gamma^{*l}} \tag{45}$$

- **Rappaz e Thevoz** [1,55] propongono una formulazione più completa della V_γ:

$$V_\gamma = \frac{dr_\gamma}{dt} = D_\gamma \frac{r_g}{r_\gamma\left(r_\gamma - r_g\right)}\frac{C_\gamma^{*l} - C_\gamma^{*g}}{C_l - C_\gamma^{*l}}\left(1 + \frac{\rho_\gamma/\rho_g - 1}{1 - C_\gamma^{*g}}\right) - \frac{\rho_l}{\rho_\gamma}\frac{dC_l}{dt}\frac{1}{\left(C_l - C_\gamma^{*l}\right)}\frac{r_0^3 - r_\gamma^3}{3r_g^2} \tag{45}$$

In questa formulazione sono presenti diversi contributi che determinano la crescita del grano:

- *La diffusione del carbonio attraverso il guscio austenitico verso il nucleo di grafite (linea 1, termine 1 in parentesi)*
- *L'espansione del guscio dovuta alla spinta interna della grafite (linea 1, termine 2 in parentesi)*
- *La variazione di soluto nel liquido (linea 2). In questo termine appare r_0 inteso come raggio teorico finale del grano derivato dalla divisione del volume di controllo in micro volumi sferici e già definito in funzione di N secondo la (38) $r_0 = (4\pi N/3)^{-1/3}$.*

In [56], **Lesoult e Lacaze** approfondiscono la modellazione del fenomeno includendo nel calcolo anche il contributo dell'austenite non eutettica.

- **Su et al. [14]** hanno incorporato con successo queste formulazioni all'interno dei codici numerici di solidificazione, riscrivendo le eq. (45) o (46) per ottenere un coefficiente μ_γ da impiegare nella legge di crescita classica $V = \mu\Delta T^2$:

$$\mu_\gamma = D_\gamma \left[r_\gamma \left(\frac{r_\gamma}{r_g} - 1 \right) \left(\frac{m_s - m_l}{m_s m_l} + \frac{C_E - C_{\gamma m}}{\Delta T} \right) \right] \frac{m_s - m_\gamma}{m_s m_\gamma} \qquad (45)$$

Dove, al posto delle concentrazioni all'interfaccia, le variabili principali vengono calcolate in maniera più diretta dal diagramma di fase:

- *m_s , m_l , m_γ sono le pendenze delle linee di solidus, liquidus e austenite del diagramma di fase (fig. 2.12a)*
- *C_E , $C_{\gamma m}$ sono le concentrazioni di carbonio rispettivamente di eutettico e di solubilità massima dell'austenite, note dal diagramma di fase*

- Semplificando in maniera drastica il problema, imponendo di un rapporto costante fra raggio grafitico e raggio austenitico (da prove sperimentali [57] r_γ/r_g = 2.4), la legge di crescita di un "grano eutettico" di raggio r può essere scritta come :

$$V = c\frac{\Delta T}{r} \qquad (46)$$

Dove *c* è una *costante sperimentale* che dipende dallo specifico materiale e trattamento.

- c = $4.66 \cdot 10^{-12}$ (Stefanescu e Kanetkar [57])
- c = $2.87 \cdot 10^{-11}$ (Svensson e Wessén [58])

E' evidente come le forza motrice del fenomeno di accrescimento siano le differenze di concentrazione di carbonio, imposte a loro volta dall'entità del sottoraffreddamento ΔT rispetto alla temperatura di eutettico (fig. 2.12a). La conoscenza del diagramma di fase specifico della lega è necessaria per calcolare queste grandezze. Finora si è fatto riferimento ad un diagramma binario semplificato, ma attraverso i metodi CALPHAD (cap. 2.2) è possibile fare riferimento a diagrammi multicomponente. Inoltre, per tenere conto della diffusione dei diversi elementi, è possibile adattare gli approcci proposti per l'accrescimento dendritico (cap. 2.3.2.3) da Wang e Beckermann [44-46] (multiphase solute diffusion model).
Nota la velocità di accrescimento del "grano eutettico" $V_\gamma = dr_\gamma/dt$, secondo la formulazione di Johnson-Mehl, la variazione di frazione di solido può essere scritta, come nell'eq. (11):

$$\frac{df_s}{dt} = 4\pi\left(Nr_\gamma^2\frac{dr_\gamma}{dt}\right)(1-f_s) \tag{55}$$

2.4.2 Trasformazione eutettoidica stabile

Le microstrutture delle leghe ferro-carbonio subiscono modifiche e trasformazioni anche dopo la solidificazione. Durante il raffreddamento in fase solida, raggiunte le temperature di eutettoide, avviene la trasformazione stabile dell'Austenite (fase γ con reticolo cristallino CFC) in Ferrite (fase α con reticolo cristallino CCC). Nel caso di trasformazione eutettoidica metastabile, tipica di raffreddamenti più rapidi, si ha invece il passaggio da Austenite a Perlite (quest'ultima costituita a sua volta da Ferrite e Cementite) .
Nel caso di ghise sferoidali è stato osservato che solitamente la Ferrite inizia a formarsi intorno allo sferoide di grafite per poi accrescersi radialmente nel guscio austenitico. Svariate indagini metallografiche confermano questa tesi (fig. 2.13). In seguito si riporta per punti una rassegna bibliografica dei principali modelli proposti per la modellazione del fenomeno.

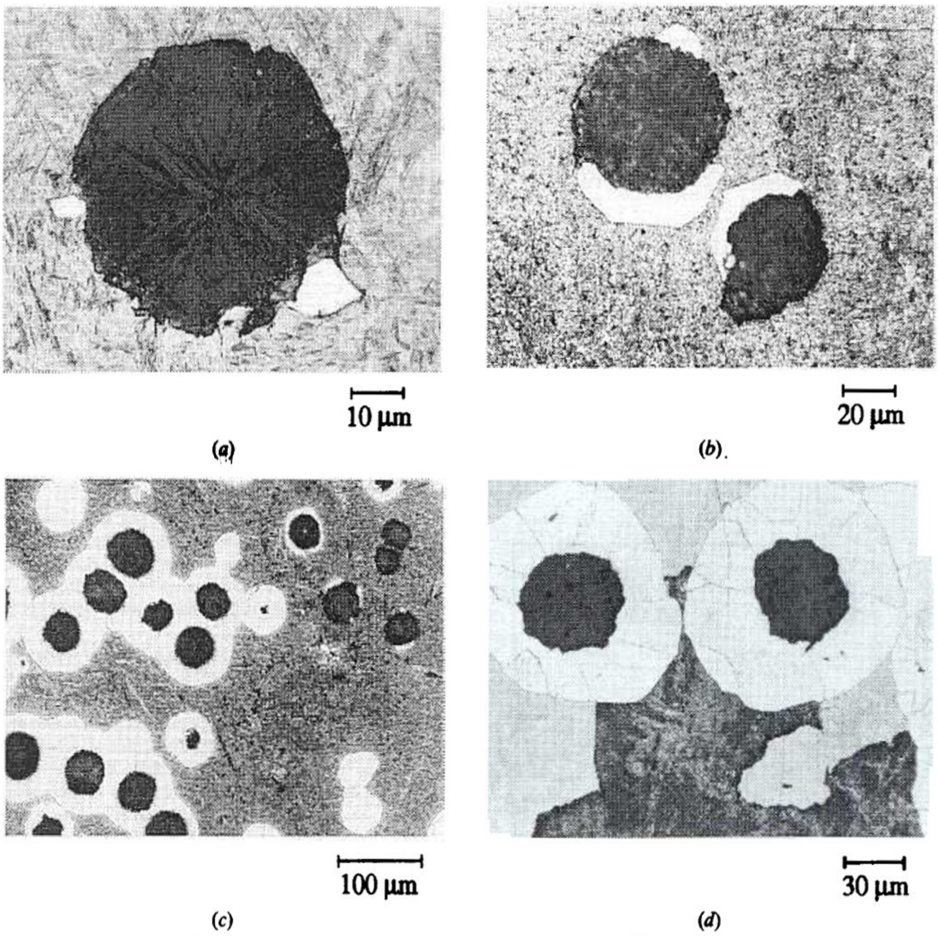
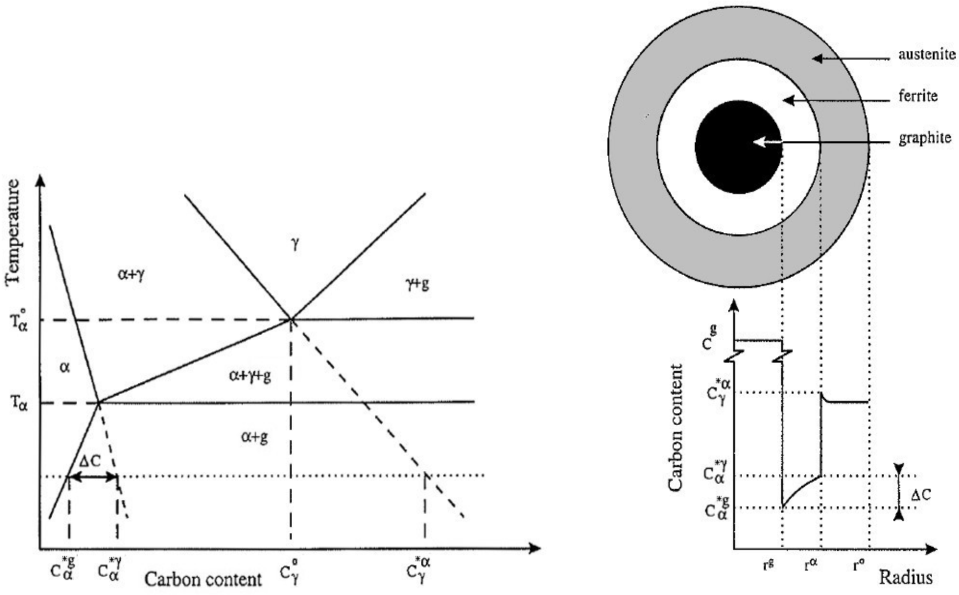


Figura 2.13 – Analisi metallografiche di ghisa sferoidale nei quali la trasformazione ferritica è stata interrotta in momenti differenti tramite imposizione di un raffreddamento rapido a differenti temperature: (a) 773°C, (b) 759°C, (c) 744°C, (d) 731°C. Sono evidenti i differenti stadi di formazione e crescita radiale della ferrite intorno allo sferoide. [61]

- Già i primi lavori di **Brown e Hawkes** del 1965 [61] ed altri poco successivi [62] definivano la ***trasformazione eutettoidica stabile*** di austenite in ferrite come una "***trasformazione ferritica" isoterma*** essenzialmente controllata dalla diffusione del carbonio verso lo sferoide grafitico attraverso il guscio ferritico. Similarmente alla modellazione relativa all'eutettico, il materiale viene suddiviso secondo l'eq (38) in microunità sferiche di raggio finale $r_0 = (4\pi N/3)^{-1/3}$.



a) b)

Figura 2.14 – Trasformazione eutettoidica stabile:
a) Schema di Diagramma Fe-C-Si Stabile in una sezione a Si costante in una zona relativa alla trasformazione eutettoidica (T_α *temp. eutettoidica inferiore,* T_α^0 *temp. eutettoidica superiore o di riferimento*)
b) Profilo di concentrazioni di carbonio intorno ad un nodulo di grafite durante la trasformazione dell'austenite in ferrite

- Secondo la modellazione proposta da **Venugopalan** [63-64] le principali fasi del fenomeno di trasformazione di austenite in ferrite e grafite sono le seguenti:

1) Nucleazione di Ferrite all'interfaccia Grafite/Austenite:

Viene definito un periodo di incubazione che corrisponde al tempo per il quale si forma una frazione di volume di ferrite osservabile (tipicamente 1%). Per la modellazione, si assume che, trascorso il periodo di incubazione, tutti i noduli vengano istantaneamente circondati da un guscio ferritico, di spessore desunto dalla frazione di volume impostata in precedenza.

2) Accrescimento della Ferrite/Grafite

Si considera un accrescimento della Ferrite governato dalla espulsione e diffusione del carbonio verso il nodulo grafitico e verso l'austenite esterna non ancora trasformata.

La formulazione analitica segue gli stessi passaggi illustrati nel per la modellazione analitica della crescita dell'eutettico, in quanto governata da similari fenomeni di diffusione, con la stessa ipotesi di regime stazionario (fig. 2.14). Si considerano quindi i bilanci di massa del carbonio e le equazioni di diffusione rispettivamente all'interfaccia ferrite/grafite ed all'interfaccia austenite/ferrite (fig. 2.14):

$$\frac{dr_g}{dt}\rho_g\left(1 - C_\alpha^{*g}\right) = \rho_\alpha D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial r}\right)_{r_g} \tag{47}$$

$$\frac{dr_\alpha}{dt}\rho_{\boldsymbol{\alpha}}\left(C_\gamma^{*\alpha} - C_\alpha^{*\gamma}\right) = \rho_\alpha D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial r}\right)_{r_\alpha} - \rho_\gamma D_\gamma \left(\frac{\partial C_\gamma}{\partial r}\right)_{r_\alpha} \tag{48}$$

Dove:

- x, y incognite della notazione che individuano la tipologia di fase: grafite g, austenite γ , liquido l, ferrite α
- Si fa riferimento alla stessa notazione del par. 2.4.2

Dall'ipotesi di processo stazionario di diffusione del carbonio, e derivando una semplice legge di *concentrazione di carbonio nel guscio di ferrite* C_α (r) *= a+b/r* , si possono scrivere le seguenti uguaglianze:

$$\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial r}\right)_{r_g} = \frac{r_\alpha\, \Delta C}{r_g(r_\alpha - r_g)} \qquad e \qquad \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial r}\right)_{r_\alpha} = \frac{r_g\, \Delta C}{r_\alpha(r_\alpha - r_g)} \tag{49}$$

Sostituendo le (49) nella (47) e nella (48) semplificata del termine di diffusione nell'austenite ritenuto trascurabile, si ottengono le ***velocità di accrescimento del raggio grafitico e ferritico:***

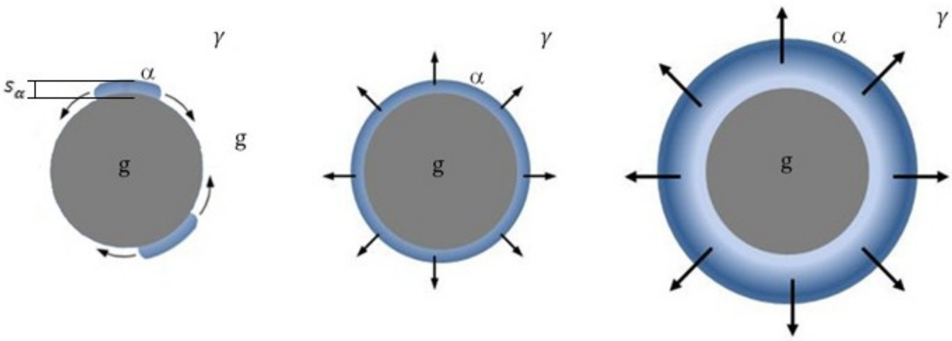
$$V_g = \frac{dr_g}{dt} = D_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_g} \frac{r_\alpha}{r_g(r_\alpha - r_g)} \frac{\Delta C}{\left(1 - C_\alpha^{*g}\right)} \tag{50}$$

$$V_\alpha = \frac{dr_\alpha}{dt} = D_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_\gamma} \frac{r_g}{r_\alpha(r_\alpha - r_g)} \frac{\Delta C}{\left(C_\gamma^{*\alpha} - C_\alpha^{*\gamma}\right)} \tag{51}$$

Come si può notare anche in figura 2.14, $\Delta C = C_\alpha^{*\gamma} - C_\alpha^{*g}$ è la differenza di concentrazione di carbonio lungo il guscio ferritico, nota dal diagramma di stato e tanto più accentuata quanto è accentuato il sottoraffreddamento ΔT rispetto alla temperatura di eutettoide. Da notare che gli approcci multicomponente visti nei capitoli precedenti trovano applicazione anche in queste formulazioni.

- **Chang et al.** [65] hanno modificato questi modelli ipotizzando una nucleazione istantanea della Ferrite che avviene alla *temperatura eutettoidica inferiore* T_{α} che può risultare anche molto differente dalla *Temperatura eutettoidica superiore* T_{α}^{0} presa tradizionalmente come riferimento (fig. 2.14). In questa formulazione la temperatura T_{α} veniva determinata sperimentalmente tramite misurazioni DTA. Inoltre la velocità di accrescimento della grafite viene approssimata attraverso un bilancio di massa semplificato o addirittura non considerata, in quanto risulta una crescita molto limitata, quasi trascurabile.

- Dall' osservazione delle metallografie in figura 2.13a e 2.13b si può notare che, soprattutto nelle prime fasi, il fenomeno non sembra seguire la direzione radiale. **Svenssonn e Wessén** [66] hanno studiato in maniera più approfondita il fenomeno di accrescimento della ferrite giungendo alla conclusione che il fenomeno si dividesse in tre fasi consecutive distinte, illustrate in figura 2.15.



Fase 1 : Accrescimento lungo la superficie del nodulo governato dalla diffusione verso l'austenite	Fase 2 : Accrescimento radiale governato da resistenza all'interfaccia ferrite/grafite	Fase 3 : Accrescimento radiale governato dalla diffusione verso la grafite

Figura 2.15 – Fasi dell'accrescimento della Ferrite secondo il modello di Svenssonn e Wessén. Le frecce indicano la direzione principale di accrescimento.

Si riporta una breve descrizione delle modellazioni proposte da Svennsonn e Wessén per ognuna delle 3 fasi di accrescimento della ferrite:

1) Accrescimento lungo la superficie del nodulo per diffusione verso l'austenite.

La nucleazione è supposta istantanea ad una temperatura desunta da diagrammi CCT della lega [67]. Con la nucleazione si ha la formazione sulla superficie del nodulo di alcune piccole aree di ferrite di spessore s_α circa costante.

Se si considera che in questo primo spessore s_α la temperatura sia compresa fra T_α^0 e T_α , osservando il diagramma di fase (fig. 2.14) si nota che, per temperature superiori a T_α non vi è nessun $\Delta C = C_\alpha^{*\gamma} - C_\alpha^{*g}$ a imporre una diffusione di carbonio verso il nucleo grafitico. Esiste invece una differenza di concentrazione $C_\gamma^{*\alpha} - C_\gamma^0$ che agisce da forza motrice per la crescita della ferrite verso le zone austenitiche comprese entro una distanza s_α dalla superficie, ben individuabile sul diagramma di fase. Di conseguenza la crescita della ferrite avviene lungo la superficie del nodulo fino a che tutto il nodulo non è circondato da un guscio di spessore s_α. Da notare che C_γ^0 è la composizione dell'austenite lontano dall'interfaccia (spesso definita nei testi C_{bulk}

Secondo i passaggi già visti per l'accrescimento radiale, imponendo i bilanci di massa e diffusione del carbonio all'interfaccia α/γ (in questo caso perpendicolare alla direzione circonferenziale y) si ottiene la ***velocità di accrescimento planare*** $V_{\alpha y}$ dello strato di ferrite di spessore s_α costante:

$$V_{\alpha y} = \frac{dy}{dt} = \frac{D_\gamma}{s_\alpha} \frac{\left(C_\gamma^{*\alpha} - C_\gamma^0\right)}{\left(C_\gamma^{*\alpha} - C_\alpha^{*\gamma}\right)} \qquad (52)$$

Da dati sperimentali derivanti da analisi termica è possibile ottenere una stima della frazione di ferrite relativa al primo stadio, detta *frazione di ferrite primaria* f_α^{prim} [66]. Da questi, attraverso considerazioni geometriche è possibile ricavare lo *spessore* s_α che sostituito nella (52) porta alla definizione dell'andamento della frazione di ferrite primaria (df_α^{prim}/dt)

2) Accrescimento radiale governato da resistenza all' interfaccia

Lo spessore del guscio di ferrite appena formato è molto sottile. Il gradiente di concentrazione attraverso questo guscio (ΔC=$C_{\alpha}^{*\gamma} - C_{\alpha}^{*g}$) risulta di conseguenza molto limitato all'inizio dell'accrescimento radiale. Con un ΔC molto basso diventa determinante il fenomeno di resistenza al passaggio di atomi di carbonio che si ha in presenza di una interfaccia.

Trascurando la crescita della grafite, dal procedimento di impostazione di bilanci di massa del carbonio visti in precedenza, si ottiene una formulazione della *velocità* V_{α} *di accrescimento radiale della ferrite* similare a quella proposta da Venugopalan ed altri (eq. (51)):

$$V_{\alpha} = \frac{dr_{\alpha}}{dt} = \frac{ds_{\alpha}}{dt} = \mu \, \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\gamma}} \frac{r_g^2}{r_{\alpha}(r_{\alpha} - r_g)} \frac{\Delta C}{\left(C_{\gamma}^{*\alpha} - C_{\alpha}^{*\gamma}\right)} \cdot exp\left(\frac{4\pi r_{\alpha}^3 N}{3}\right) \qquad (53)$$

Dove:

- μ *coeff. di interfaccia sperimentale* [m/s] (sostituisce il coeff. di diffusività D_{α} e richiede l'aggiunta di un termine moltiplicativo r_g
- ΔC è corretto con un ulteriore salto di concentrazione dovuto alla resistenza all'interfaccia.
- Il termine esponenziale deriva dalla formulazione di Avrami-Johnson-Mehl per tenere conto dei fenomeni di schiacciamento dei grani (cap 2.3.2.1). Da notare che, proprio per la sua crescita esponenziale, per valori alti di r_{α} questo termine perde di significato. Il problema non sussiste in quanto si applica solo nella prima fase di crescita del guscio ferritico

In [49] si propongono alcune relazioni derivate da dati sperimentali su ghise sferoidali per il calcolo del coeff. di interfaccia μ *:*

$$\mu = 9.49 \cdot 10^{-5} \, r_g^{-0.65} \cdot \, \exp\left[-9775/T(K) + \%Cu\left(7.72 \cdot 10^4 \, r_g\right)\right] \qquad (54)$$

3) Accrescimento radiale governato da diffusione verso la grafite

Raggiunto uno spessore più considerevole, la ΔC fra superficie interna ed esterna del guscio ferritico aumenta e la diffusione del carbonio verso la grafite torna a governare il fenomeno. Secondo alcuni dati sperimentali [66] questo cambio si ha circa per lo 0.8 della frazione totale trasformata $f_t = f_{\alpha} + f_g$.

La modellazione di questa fase di accrescimento si attiene fondamentalmente a quella già proposta da *Venugopalan (eq. (51)):*

$$V_\alpha = \frac{dr_\alpha}{dt} = D_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_\gamma} \frac{r_g}{r_\alpha (r_\alpha - r_g)} \frac{\Delta C}{\left(C_\gamma^{*\alpha} - C_\alpha^{*\gamma}\right)} \tag{51}$$

- Nel 1998, **Lacaze e Gerval** [68] apportano ulteriori modifiche (ed alcune critiche) a questa modellazione.

In primo luogo tengono conto di un ulteriore fenomeno, fino ad adesso non considerato, costituito dall'***accrescimento pre-eutettoidico del nodulo di grafite in fase solida***. Infatti, seppur lentamente, dalla solidificazione fino all'eutettoide il carbonio presente nell'austenite diffonde verso i noduli di grafite. Il meccanismo di accrescimento della grafite per diffusione e la sua modellazione seguono regole del tutto similari a quelle già proposte.
Inoltre muovono alcune critiche all'utilità della modellazione della fase 1 dei modelli proposti da Svennsonn e Wessén in quanto ne ritengono l'apporto alla quantità di ferrite totale molto basso, in particolare per raffreddamenti lenti. Propongono quindi di incorporare questa prima fase nella modellazione della nucleazione, ipotizzando una semplice nucleazione istantanea. Infine propongono una formulazione per unire in maniera additiva le eq. (51) e (53) relative alle due diverse fasi di crescita ferritica radiale.

Utilizzando queste modellazioni si ottiene quindi una descrizione più o meno complessa della velocità di accrescimento radiale della ferrite $V_\alpha = dr_\alpha/dt$. Nota questa, secondo la formulazione di Johnson-Mehl come nell'eq. (11), la variazione di frazione di ferrite può essere scritta nella seguente forma:

$$\frac{df_\alpha}{dt} = 4\pi \left(N r_\alpha^2 \frac{dr_\alpha}{dt}\right)\left(1 - f_\alpha - f_p\right) \tag{55}$$

nella quale si tiene anche conto del contributo della frazione di perlite, dipendente, sempre secondo la formulazione di Johnson-Mehl, da nucleazione e velocità di accrescimento delle colonie perlitiche, il cui calcolo sarà illustrato nel prossimo capitolo.

2.4.3 Trasformazione eutettoidica metastabile

La concorrenza fra trasformazione eutettoidica stabile e metastabile definisce la composizione della matrice metallica della ghisa. In realtà i due fenomeni avvengono quasi in sequenza. Prima, raggiunta la T_{α}, inizia a formarsi Ferrite. Poi, raggiunta la temperatura di eutettoide metastabile T_p, sensibilmente inferiore a T_{α}, inizia anche la formazione di perlite, la quale, solitamente, si rivela molto più rapida. In figura 2.16 si riporta una sezione per contenuto di Silicio del 2,5% di un diagramma Fe-C-Si calcolato mediante il software Thermo-Calc [16].

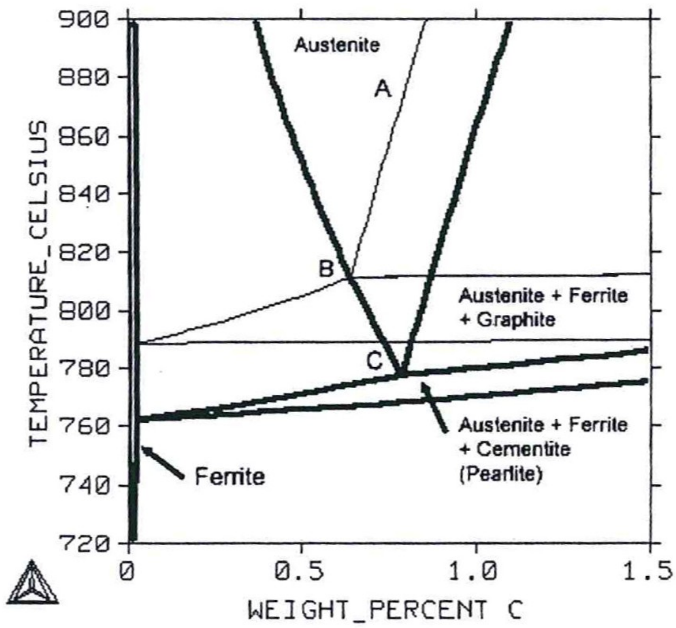


Figura 2.16 – Diagramma di fase Fe-C-Si stabile e metastabile calcolato in funzione della composizione chimica mediante il software Thermo-Calc [16] (Sezione per 2,5% di Si)

Si osservano differenze notevoli fra le temperature di eutettoide stabile, correlate con la formazione di ferrite, e quelle di eutettoide metastabile, correlate con la formazione di perlite (ferrite più cementite).

La modellazione del fenomeno di formazione della perlite nelle ghise si può ricondurre a quella sviluppata in letteratura da Hillert [69,70] per

gli acciai. Nel 1985 questi modelli furono implementati nelle ghise da Tewari e Sharma [71]. Venugopalan [64] definì un criterio di additività per la nucleazione eutettoidica che tenesse conto della formazione della Perlite. Lacaze e Gerval [68] definiscono una legge empirica di ***Nucleazione della Perlite*** dipendente dal *sottoraffreddamento* ΔT_p rispetto alla temperatura T_p di trasformazione metastabile:

$$\frac{dN_p}{dt} = f_\gamma^t\left(N_{max} - N_p\right)\left[A_p\left(\Delta T_p\right)^m\right]\frac{dT}{dt} \qquad (56)$$

con:

- A_p, m *costanti sperimentali*
- N_p, N_{max} *numero di noduli di perlite e massimo (equivalente a quello di grafite) per unità di volume.*
- f_γ^t *frazione di austenite non trasformata*

In seguito sono state sviluppate altre formulazioni sperimentali similari, nelle quali il termine fra parentesi quadre (potenza del sottoraffreddamento) viene sostituito da un termine esponenziale.
Secondo la teoria proposta da Hillert, Varma [72] esprime la ***Velocità di accrescimento della perlite*** (colonie perlitiche sferiche) come:

$$V_p = \frac{dr_p}{dt} = C_p exp(-Q_V/RT) f_\gamma^t\left(\Delta T_p\right)^q \qquad (57)$$

con:

- C_p, q *costanti sperimentali*
- Q_V/RT *fattore che considera la mobilità del carbonio all'interfaccia austenite/perlite (* Q_V *energia di attivazione per la diffusione all'interfaccia, R costante universale dei gas)*

Mediante confronto con dati sperimentali, Chang e Stefanescu [65] e Al Salaman [73] verificarono l'impiego di questi modelli per ghise sferoidali, ritrovando valori delle costanti sperimentali dello stesso ordine di grandezza di quelli utilizzati per acciai al silicio [74-76]. Si riportano in seguito alcune delle formulazioni semplificate derivanti da dati sperimentali.

Al Salaman [73] $\quad V_p = 1.63 \cdot 10^{-5}\left(\Delta T_p\right)^3 \qquad (58)$

Lacaze [76] $\quad V_p = 7 \cdot 10^{-5}\left(\Delta T_p\right)^3 \cdot exp\left(-20 \cdot \Delta T_p/T\right) \qquad (59)$

In conclusione, si nota come velocità di raffreddamento elevate durante l'euttettoide favoriscano la formazione di Perlite. Infatti viene raggiunta rapidamente la T_p, prima della quale si forma solo ferrite, ed inoltre si hanno sottoraffreddamenti ΔT_p elevati che aumentano i tassi di nucleazione e crescita perlitica.
D'altra parte, una velocità di raffreddamento elevata nella precedente fase di solidificazione, la quale porta a una struttura con molti grani eutettici di piccole dimensioni, favorisce la formazione di ferrite e non della perlite [77] . Infatti essendo l'accrescimento della ferrite principalmente governato da fenomeni di diffusione radiale del carbonio, con tale struttura, il carbonio deve percorrere distanze minori nella sua diffusione attraverso gusci di austenite di minori dimensioni, permettendo così una maggiore formazione di ferrite. Una schematizzazione di queste dinamiche è riportata in figura 2.17.

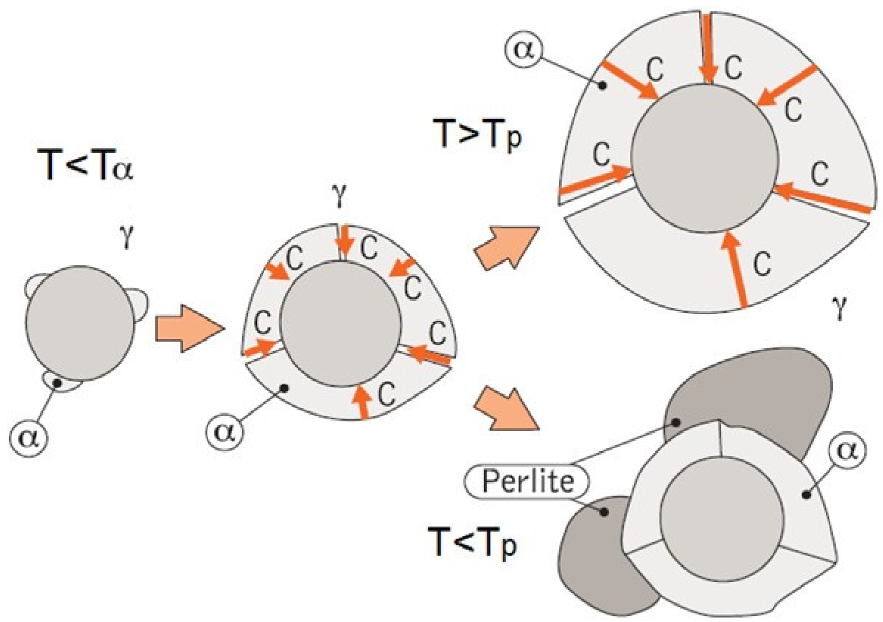
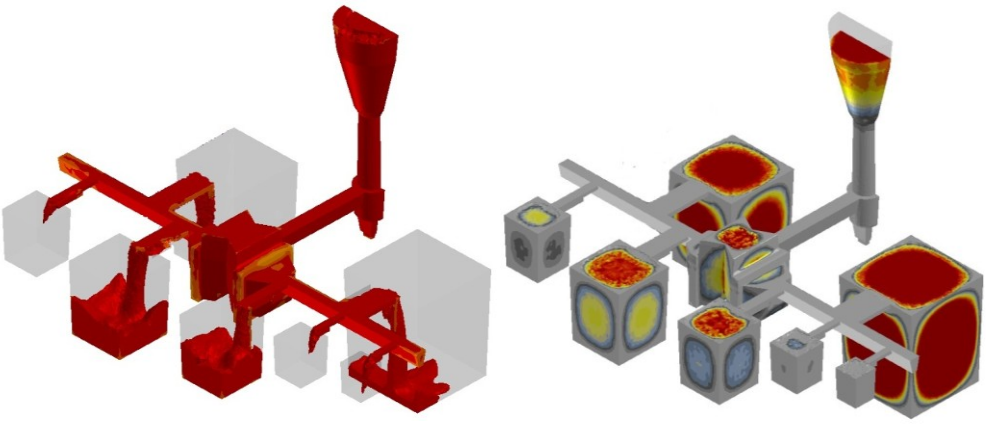


Figura 2.17 – Schema delle possibili evoluzioni della trasformazione eutettoidica stabile e metastabile. T< T_α : formazione di ferrite , T< T_p : formazione di perlite, $T_p < T_\alpha$.

2.5 APPLICAZIONE DI MODELLI DI SOLIDIFICAZIONE E MICROSTRUTTURALI IN CODICI DI CALCOLO INDUSTRIALI

Nell’ambito industriale dei processi fusori, negli ultimi decenni, si è assistito ad una larga diffusione di codici di calcolo commerciale di simulazione di colata. I principali codici disponibili in commercio permettono di effettuare valutazioni su diversi fenomeni che caratterizzano un processo fusorio:

- Riempimento dello stampo da parte della una lega fluida attraverso l’impiego di leggi fluidodinamiche
- Solidificazione e raffreddamento attraverso l’impiego di leggi di trasmissione del calore
- Dinamiche di formazione e trasformazione delle microstrutture attraverso l’impiego di leggi fisico-metallurgiche

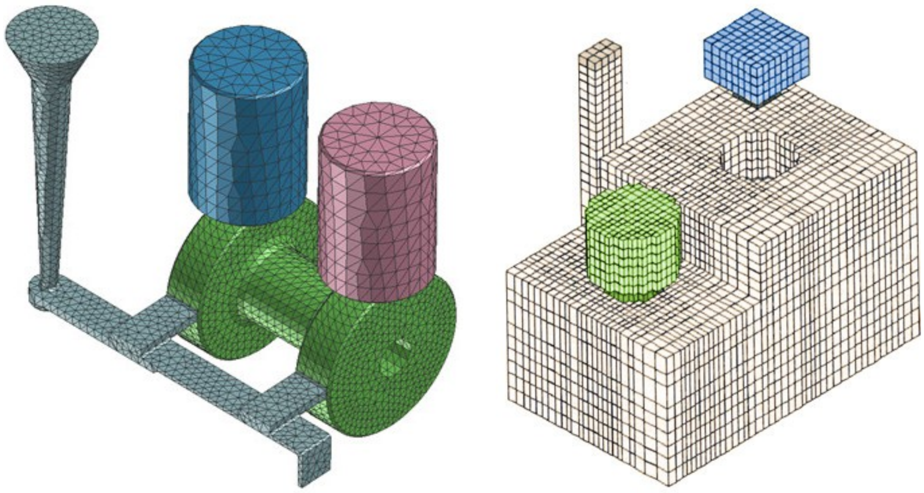


a) b)

Figura 2.18 - Esempio di risultati grafici da codice commerciale di simulazione numerica di processi di colata : a) dinamiche di riempimento della forma (temperatura del fluido) b) Dinamiche di solidificazione del getto (frazione di solido)

Il primo passo nella modellazione del processo è la definizione della geometria del sistema di colata. I principali software di simulazione di colata prevedono la possibilità di importare la geometria del getto da programmi CAD3D, ma sono anche dotati di strumenti di disegno per la modifica delle geometrie. Dopo la definizione della geometria relativa a tutti i componenti dell'attrezzatura di colata, si effettua la fase di discretizzazione, quella che in gergo si definisce creazione della "mesh". La discretizzazione di un oggetto 3D da analizzare consiste nella suddivisione del volume in elementi geometrici contigui che approssimano la geometria stessa. Attraverso la discretizzazione si rende possibile un processo di trasformazione di modelli matematici ed equazioni continue nelle controparti discrete. Il modello matematico di un qualsiasi problema ingegneristico comporta il calcolo, all'interno di un determinato dominio, dell'andamento di una funzione di interesse (generalmente a più variabili) che soddisfi un'equazione differenziale alle derivate parziali. I metodi di analisi, come ad esempio il FEM, permettono di determinare soluzioni approssimate alle equazioni differenziali in un dominio qualsiasi calcolando una funzione discreta (cioè per la quale vengono forniti i valori solamente in determinati punti) piuttosto che continua. Tali punti sono chiamati "nodi della griglia di calcolo". La soluzione discreta dell'equazione differenziale è calcolata in "volumi elementari" definiti da gruppi di nodi adiacenti che costituiscono gli "elementi finiti". La contemporanea soluzione in tutti i volumi elementari in cui si suddivide il dominio (imponendo opportune condizioni di congruenza sugli elementi adiacenti) costituisce il risultato del modello numerico. Fra i metodi di discretizzazione più diffusi nei principali codici per la simulazione di colata si citano il metodo ai volumi finiti (FVM), il metodo agli elementi finiti (FEM), metodo alle differenze finite (FDM). Ad esempio il codice commerciale ProCast (EsiGroup) impiega principalmente metodi FEM (Finite Element Method) ad elementi di forma tetraedrica (fig. 2.19a). Invece i codici commerciali MagmaSoft e OpenFoam (fig. 2.19b) impiegano metodi FVM (Finite Volume Method), principalmente con elementi esaedrici, nei quali le variabili discrete vengono calcolate in punti di controllo localizzati al centro di ogni volume elementare. Una revisione bibliografica sui diversi metodi matematici impiegati nei

principali codici commerciali di simulazione di colata è riportata da Bonollo in [49]. In figura 2.19 sono riportati alcuni esempio di discretizzazione (mesh) delle geometrie di getti effettuate con diversi codici commerciali per simulazione dei processi di colata.



a) b)

Figura 2.19 - Esempio di discretizzazione (mesh) di una geometria 3D effettuate con differenti codici commerciali. a) ProCast (elementi finiti tetragonali). b) Magma (volumi finiti esaedrici)

La fase di creazione di quella che in gergo è definita "Mesh" risulta una fase critica del processo di impostazione della simulazione, nella quale è necessario valutare l'influenza della dimensione degli elementi sulla computazione. Gli spessori delle diverse parti della geometria, insieme a tipologia, entità e dinamiche del generico fenomeno da modellare sono tutti parametri che hanno un peso nella scelta delle dimensioni degli elementi. In generale, da una parte il grado di accuratezza dei risultati risulterà maggiore con un infittimento degli elementi, dall'altra i tempi di calcolo aumentano esponenzialmente al diminuire delle dimensioni degli elementi. In zone critiche (come ad esempio i canali di colata nei quali è importante valutare in maniera accurata i fenomeni fluidodinamici associati al riempimento) può risultare utile diversificare le dimensioni degli elementi rispetto ad altre zone dove è richiesta una minore accuratezza nel calcolo (ad esempio parti esterne

degli stampi). I principali codici commerciali sono dotati di algoritmi automatici di discretizzazione del dominio di calcolo che permettono questa differenziazione delle dimensioni degli elementi nelle diverse parti. Inoltre i metodi numerici impiegati nei principali codici commerciali prevedono anche l'impostazione delle equazioni risolutive nel tempo su un intervalli temporali finiti. In generale il bilanciamento dei parametri che definiscono la suddivisione spaziale e temporale, deve essere valutato caso per caso, ed opportunamente differenziato anche in funzione delle dimensioni delle diverse parti del sistema studiato e della tipologia e durata dei fenomeni che si vogliono valutare.

Il passo successivo nell'impostazione del calcolo è la definizione delle condizioni al contorno e delle proprietà fisiche dei materiali.
L'impostazione delle condizioni al contorno è una fase fondamentale per ottenere una modellazione del processo coerente con le condizioni reali in cui questo avviene. In questo contesto, una conoscenza accurata dello standard produttivi impiegati in uno stabilimento per il processo in analisi o per processi similari risulta di fondamentale. In molti casi una delle soluzioni migliori rimane comunque la misura diretta dei principali parametri di processo (temperatura, tempi, portata e/velocità del flusso della lega in entrata nello stampo, temperature dei materiali quali stampi e raffreddatori).
In generale per tutti i materiali (sabbie, anime, raffreddatori, isolanti etc.) è necessario assegnare le proprietà termo-fisiche coinvolte nelle formulazioni di scambio termico del problema. I principali codici commerciali sono dotati di database delle proprietà termo-fisiche (densità, conduttività, calore specifico) in funzione della temperatura di gran parte dei materiali impiegati nei processi fusori industriali. Nei processi di colata in sabbia di ghise sferoidali riveste grande importanza la corretta caratterizzazione delle sabbie che compongono lo stampo le quali possono variare molto in funzione dei fornitori dello stabilimento, delle metodologie specifiche di formatura e di eventuale rivestimento. Per ottenere risultati accurati, può risultare determinante effettuare attività mirate di caratterizzazione degli

specifici materiali, soprattutto delle sabbie, impiegati nel relativo processo industriale.
Per quanto riguarda le proprietà della lega, oltre a quelle già citate per gli altri materiali, è necessario definirne anche altre, fra le quali ad esempio la viscosità, necessaria per i calcoli fluidodinamici. Inoltre risultano indispensabili anche altre proprietà che definiscono il comportamento della lega durante la solidificazione, fra le quali temperatura di liquidus e di solidus, calore latente di solidificazione (o in alternativa l'andamento globale dell'entalpia in funzione della temperatura). La corretta impostazione di queste proprietà è una delle fasi più critiche del processo di simulazione di colata. In generale i codici di calcolo commerciali sono dotati di database delle proprietà delle leghe più diffuse nella pratica fusoria. Tuttavia occorre sottolineare che uno dei maggiori fattori di criticità nella simulazione di processi fusori è insito nella variabilità delle proprietà reali delle leghe impiegate nei diversi stabilimenti produttivi ed addirittura all'interno dello stesso stabilimento per diversi lotti di produzione. Questa variabilità è dovuta principalmente alla difficoltà di mantenere un alto grado di controllo e di stabilità su parametri come composizione chimica e modalità di trattamento che hanno una grande influenza sulle modalità di solidificazione della lega. Anche in questo caso, per ottenere risultati accurati, può risultare determinante effettuare attività mirate di caratterizzazione delle specifiche leghe impiegate nel relativo processo industriale.
Nel tempo, per la stima delle proprietà della lega, si sono implementati nei codici commerciali anche modelli di calcolo CALPHAD delle proprietà termo-fisiche della lega in funzione della composizione chimica della stessa. In particolare, nel contesto di ghise sferoidali, si citano il modulo per leghe ferrose PanIron di CompuTherm [112] implementato nel codice commerciale ProCast ed il modulo MagmaIron [120] implementato nel codice commerciale Magma. In tabella 2.2 si riporta un prospetto delle caratteristiche principali e dei limiti di applicazione del modulo PanIron di CompuTherm. Nella definizione ed impiego dei diagrammi di fase, il software può avvalersi di alcune delle metodologie (già presentate nel capitolo 2.2) fra le quali Regola della Leva, Scheil, Back Diffusion. Risulta opportuno verificare la validità

delle proprietà termo-fisiche ottenute con questi strumenti a causa del loro grado di incertezza per composizioni vicine ai limiti di applicazione. Queste verifiche possono essere effettuate tramite misurazioni dirette delle proprietà termo fisiche, ma anche indirettamente verificate tramite gli strumenti di analisi termica che verranno presentati nel capitolo 3.2.

Tabella 2.2 - Informazioni generali sul modulo commerciale PanIron di CompuTherm per il calcolo dei diagrammi di fase e delle proprietà termo fisiche di leghe ferrose

Componenti (18)	**Fasi** (59)	**Limiti generali di composizione chimica**	
Al, C, Co, Cr, Cu, **Fe**, Mg,Mn, Mo, N, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W.	Liquid, BCC_A2 (ferrite), HCP_A3, FCC_A1(austenite), TCP phases, Carbides, etc.	Fe Ni Cr Co, Mo V, W P, S C , Cu, Mn, Nb, Si, Ti Al, Mg, N	> 50 wt% < 31 wt% < 27 wt% < 10 wt% < 7 wt% < 0.05 wt%: < 4 wt% < 0.5 wt%

Con l'implementazione dei modelli TK di previsione microstrutturale è stato fatto un passo avanti sostanziale nella modellazione dei fenomeni di solidificazione. Con questi modelli si ha il passaggio ad una descrizione del fenomeno in scala microscopica, mediante il calcolo locale della nucleazione ed accrescimento delle diverse fasi della lega. L'accoppiamento di questi modelli con quelli MT di macrotrasporto, che descrivevano la solidificazione in scala macroscopica, e con quelli CALPHAD di calcolo del diagramma di fase e delle proprietà termo fisiche della lega, ha permesso non solo di ottenere uno strumento per la previsione della microstruttura delle varie parti del getto, ma anche una risoluzione più accurata del problema generale di solidificazione e raffreddamento di una lega. Infatti, nel caso di calcolo accoppiato, si ottiene una definizione locale del termine della frazione di solido f_s in funzione dell'evoluzione locale delle microstrutture. Si sono sviluppati

diversi metodi di accoppiamento dei modelli MT-TK, principalmente in funzione del livello di accuratezza e dei tempi di calcolo richiesti.

Il **Latent Heat Method (LHM)** è il metodo più accurato essendo completamente accoppiato. Fornendo calore latente e frazione di solido, i dati provenienti dal calcolo micro strutturale definiscono localmente l'ultimo termine dell'eq. (4) in funzione del tempo. I tempi di calcolo di questo metodo risultano molto elevati per la necessità di utilizzare passi temporali di calcolo molto piccoli. L'accoppiamento totale di calcolo impone infatti di utilizzare lo stesso passo temporale per i due modelli MT e TK. Il passo temporale dei modelli microstrutturali deve essere molto più piccolo del tempo di recalescenza per permettere una modellazione dei fenomeni cinetici che portano alla solidificazione in scala microscopica. Di conseguenza i tempi di calcolo di questo metodo sono molto elevati [15-19].

Il **Micro Enthalpy Method (MEM)** prevede un accoppiamento parziale dei due modelli, imponendo un trasferimento di calore costante durante la solidificazione calcolata a livello micro strutturale dal modello TK. Meno accurato del metodo precedente, presenta però grandissimi vantaggi dal punto di vista della riduzione dei tempi di calcolo. [22,23]

Nel caso di ghise sferoidali i modelli microstrutturali implementati nel software ProCast si avvalgono di alcune delle formulazioni semiempiriche presentate nel capitolo 2.3 permettendo il calcolo di alcuni parametri microstrutturali secondo le specifiche equazioni riportate in tabella 2.3. Relativamente ad alcuni dei parametri microstrutturali di maggior interesse, in tabella 2.3 si riportano anche gli intervalli entro i quali il codice ProCast consiglia di variare alcune delle costanti sperimentali per adattarle alle caratteristiche dello specifico processo produttivo [113].

Tabella 2.3 – Principali grandezze calcolabili mediante il modulo micro strutturale del software commerciale ProCast. Si riportano anche alcune delle denominazioni e degli intervalli consigliati per i valori delle parametri sperimentali impiegati nei modelli semiempirici implementati nel software [113,114]

Frazioni di fasi e di componenti strutturali	Dimensione distribuzione morfologia	Formulazione	Parametri sperimentali
Grafite primaria			
Austenite primaria	Raggio grano SDAS		
Eutettico stabile - Austenite - Grafite	Numero di noduli	$N = k(\Delta T)^n$	k=(Eunucl)=1000÷20000 $[K^{-n}/cm^3]$ n = (Eupower) = 2 ÷ 5 [-]
	Raggio nodulo grafite Raggio grano austen.	$\frac{dr}{dt} = \mu_e(\Delta T)^2$	μ_e= (Eugrow) = 3.87e-6 [cm/sK^2]
Eutettico metastabile			
Ferrite	Raggio grano ferrite		
Perlite	Numero di colonie Raggio colonie Distanza lamelle	$\frac{dN_p}{dt} = k_p exp\left(-\frac{c_1}{\Delta T}\right)^2$ $\frac{dr_p}{dt} = \mu_p exp\left(-\frac{c_2}{\Delta T}\right)^2$	k_p = (Pernuc)= $10^5 \div 10^7$ μ_p =(Pergrowth)= $10^{-1} \div 10^{-5}$

Facendo riferimento al paragrafo 2.4.1 sui modelli di solidificazione dell'eutettico di ghise sferoidali, si nota come il calcolo del numero di noduli sia effettivamente realizzato mediante la formulazione proposta (equazione di Oldfield (19)). Invece, la formulazione riportata per la crescita del grano eutettico è drasticamente semplificata, facendo riferimento alla generica eq. (40) generalmente valida per eutettici regolari. Questa formulazione non considera il termine inversamente proporzionale al raggio, presente in tutte le formulazioni proposte per l'eutettico irregolare della ghisa sferoidale. In questo caso il manuale non chiarisce se la crescita eutettica sia calcolata effettivamente secondo la relazione generale riportata o se, per la ghisa sferoidale, entrino in gioco le formulazioni analitiche sopracitate proporzionali al raggio (che tengono quindi conto di un meccanismo di accrescimento governato dalla diffusione attraverso il guscio austenitico).

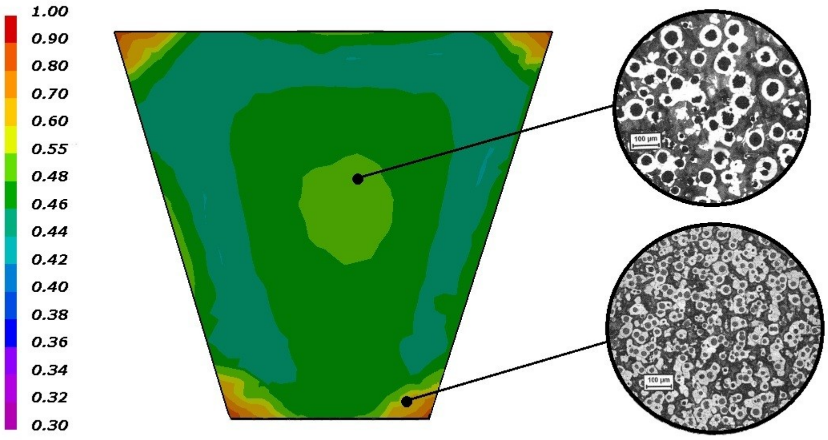


Figura 2.20 – Esempio di previsione della frazione di ferrite (scala da 0 a 1) in un getto di ghisa sferoidale e verifica mediante confronto con analisi micrografica al microscopio ottico (le zone chiare corrispondono alla fase ferritica)

L'impiego di questi modelli microstrutturali in maniera accoppiata aumenta il grado di accuratezza della simulazione a scapito però dei tempi di computazione. In particolare, nell'impiego durante le attività di tesi del codice di calcolo ProCast si è individuato un buon compromesso impiegando approcci similari a quelli "One velocity model" definiti nel capitolo 2.3. Questo tipo di approccio di questo tipo prevede la risoluzione del problema su un dominio suddiviso in macroelementi aperti al trasporto di energia ma non a quello di massa e di quantità di moto. In definitiva, dopo la fase di riempimento, si sono escluse le equazioni relative al calcolo fluidodinamico, sacrificando il contributo dei fenomeni convettivi che interessano la lega in virtù di una diminuzione dei tempi di calcolo. Si sottolinea che la complessità computazionale che deriva dall'impiego dei modelli microstrutturali risulta comunque piuttosto elevata a causa dei vincoli imposti dalla necessità di effettuare il calcolo su un intervallo temporale molto ristretto in grado di apprezzare anche fenomeni di recalescenza della lega correlati a trasformazioni cinetiche microstrutturali rapide in alcune zone dei getti. Il costante aumento della potenza dei processori a cui si assiste negli ultimi anni, insieme allo sviluppo di algoritmi di calcolo multiprocessore sempre più efficaci, suggerisce comunque

buone prospettive di sviluppo e diffusione di questi modelli accoppiati nei principali codici di calcolo commerciali.
Dall'osservazione di dati microstrutturali derivanti da provini metallografici estratti in opportuni punti di controllo (fig. 2.20) è possibile, tramite un procedimento ricorsivo inverso, individuare valori ottimizzati delle costanti sperimentali dei modelli microstrutturali in funzione delle specifiche condizioni di processo. In questo modo, si ottiene uno strumento di previsione dedicato e sensibile all'influenza dei parametri dello specifico processo studiato sulle microstrutture finali del getto.

Infine, attraverso la previsione delle microstrutture nel getto è possibile ottenere, attraverso correlazioni sperimentali, una stima delle proprietà meccaniche del prodotto [88,119]. In figura 2.21 si riporta un grafico di esempio di correlazione fra proprietà meccaniche (legge di deformazione plastica) e contenuto di perlite di ghise sferoidali.

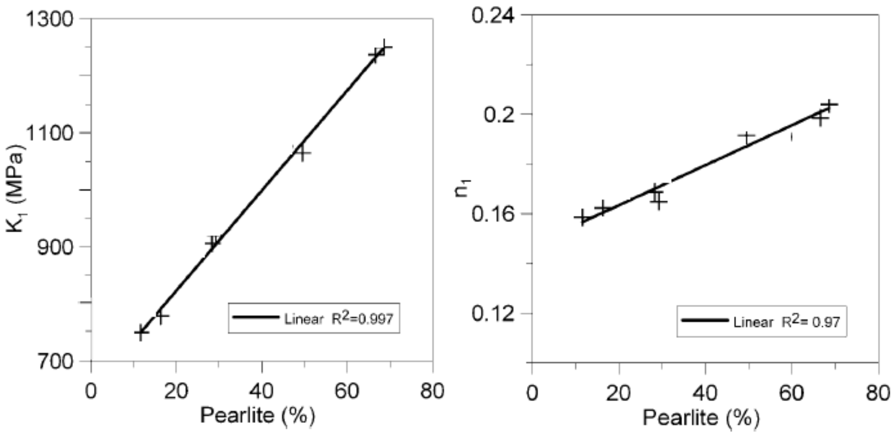


Figura 2.21 - Esempio di Correlazioni sperimentali Proprietà meccaniche – Microstrutture in ghise sferoidali. Effetto della perlite sul comportamento di deformazione plastica. (I.L.Svensson, T. Sjögren (2009))

Impiegando i contributi delle diverse correlazioni sperimentali con le principali proprietà microstrutturali, secondo alcune delle relazioni

estrapolate da Stefanescu [121] e Goettsch [122], il codice commerciale ProCast permette la previsione delle seguenti proprietà meccaniche:

- Carico di Rottura a trazione
- Carico di Snervamento
- Durezza Brinell
- Allungamento percentuale di rottura a trazione

Queste correlazioni esprimono ogni proprietà meccanica secondo la seguente formulazione generale :

$$Propr.\ Meccanica_{i\text{-}esima} = a + \Sigma\, b_i\,(Propr.\ Microstrutturale_{\ i\text{-}esima})^{c_i} \qquad (60)$$

Dove a, b_i , c_i sono *costanti sperimentali* dipendenti dal tipo di lega estrapolate tramite attività sperimentali di caratterizzazione meccanica e microstrutturale. Il codice commerciale di simulazione numerica Magma [120] inserisce in formulazioni similari alla (60) anche il contributo dovuto all'effetto di alcuni elementi chimici in lega.

In generale è possibile implementare nei codici correlazioni microstrutture - proprietà meccaniche personalizzate dedotte attraverso campagne sperimentali mirate effettuate su materiale derivante dallo specifico processo oggetto di studio.

Per quanto riguarda le ricadute industriali, l'impiego di questi codici, in primo luogo, presenta grandi possibilità di ottimizzazione del processo, individuando problematiche di riempimento e zone predisposte a fenomeni di ritiro. In secondo luogo la previsione di microstrutture e proprietà meccaniche ha evidenti ricadute sulle possibilità di ottimizzazione non solo del processo, ma anche del prodotto finito, con evidenti vantaggi in termini di riduzione dei costi già in fase di progettazione. I dati previsti della distribuzione delle proprietà meccaniche locali di un getto possono venire importati in codici di calcolo commerciali FEM di analisi strutturale, permettendo la progettazione integrata del componente e del relativo processo produttivo.

2.6 CONSIDERAZIONI FINALI E DEFINIZIONE DEGLI OBIETTIVI DELLE ATTIVITÀ SPERIMENTALI

La comprensione dei modelli di previsione delle dinamiche di solidificazione e di formazione delle microstrutture illustrati in questo capitolo risultano di fondamentale importanza per la definizione dell'impianto sperimentale presentato in questa tesi.
In primo luogo, risulta fondamentale la corretta definizione dei diagrammi di stato relativi al campo di applicazione di modalità di solidificazione delle leghe studiate attraverso la validazione con strumenti specifici per la misura e l'analisi delle temperature all'interno dei getti.
Inoltre risulta evidente come non sia possibile effettuare una modellazione completamente analitica dei fenomeni affrontati. In alcuni casi l'impiego di correlazioni sperimentali risulta indispensabile, rendendo necessario l'impiego di strumenti e metodologie atte alla validazione di modelli empirico-analitici per la previsione delle microstrutture
Questi strumenti dovranno essere in grado di valutare l'influenza dei principali parametri di processo sulle dinamiche di solidificazione e sulle microstrutture finali del getto. Si pone grande interesse nella valutazione delle velocità di raffreddamento della lega, (dipendenti da spessori diversi ed eventuali sistemi di raffreddamento) in quanto risulta un parametro la cui influenza è stata poco studiata in letteratura, in particolare per quando riguarda i getti di grande spessore e di conseguenza i raffreddamenti lenti. Si sottolinea l'importanza di una corretta valutazione delle velocità di raffreddamento nelle diverse fasi del processo, distinguendo fra le velocità di raffreddamento che interessano la solidificazione e quelle che interessano le trasformazioni in fase solida.
Solamente mediante una accurata previsione delle microstrutture sarà possibile ottenere preziose valutazioni sulle caratteristiche meccaniche finali del getto.

A seguito della ricerche bibliografiche e delle considerazioni e effettuate sugli strumenti di modellazione di processi fusori di ghisa sferoidale si sono individuati come obiettivi principali delle attività:

- Definizione e realizzazione di attrezzature di colata sperimentali per la variazione ed il controllo delle velocità di raffreddamento:
  - Caso 1: Attrezzatura a Moduli Termici Differenziati (cap. 4)
  - Caso 2: Attrezzatura a Sistema di Raffreddamento Attivo (cap. 5)
- Definizione di sistemi misura ed analisi della temperature della lega all'interno di getti di grande spessore.
- Validazione e calibrazione di strumenti di simulazione di colata per la previsione delle microstrutture.
- Impiego di strumenti di simulazione di colata per l'ottimizzazione del processo ed il miglioramento delle proprietà microstrutturali e meccaniche dei prodotti finiti

CAPITOLO 3 - STRUMENTI E METODI DI INDAGINE UTILIZZATI

L'individuazione degli strumenti e metodi più idonei all'indagine proposta è stata un' attività di fondamentale importanza. In questo capitolo si propone non solo una descrizione dei principali strumenti e metodi atti a questi tipi di indagine, ma anche una rassegna critica sulle loro caratteristiche e sulle valutazioni che hanno portato alla scelta, alla modifica ed alla progettazione di alcuni di essi.

Nel capitolo precedente è stata presentata una rassegna sui modelli di solidificazione e previsione microstrutturale. L'impiego di questi modelli in strumenti di simulazione di processo permette non solo la previsione delle caratteristiche finali di un getto di produzione, ma anche l'ottimizzazione del processo per ottenere un miglior prodotto finito. Dalla lettura del capitolo 2 si comprende come, questi strumenti previsionali, oltre a dipendere da modelli che presentano inevitabili approssimazioni, presentino una forte dipendenza da diversi parametri definiti sperimentalmente.

Di conseguenza si è resa necessaria una attività di validazione dei modelli previsionali studiati attraverso misure sperimentali. Molto spesso questa validazione non è risultata immediata, bensì si è resa possibile solo attraverso un processo ricorsivo di modifica delle costanti empiriche che entravano nella formulazione dei modelli. Questa **metodologia empirica**, detta di **"taratura ricorsiva"** , si basa sull'iterazione di diverse simulazioni di processo, variando i parametri fonte di incertezza dei risultati e verificando di volta la validità degli stessi attraverso misurazioni sperimentali. Il fine di questa metodologia è quello di ottenere uno strumento previsionale valido ed applicabile nell'ambito dei processi industriali. Per fare questo è stato necessario individuare opportune ***attrezzature di colata sperimentali*** atte alla variazione dei principali parametri di processo che influenzano le dinamiche di solidificazione.

Queste attrezzature dovevano essere concepite anche per permettere una misurazione efficiente dei parametri di processo diversificati. Poiché, come illustrato in precedenza, i modelli microstrutturali possono entrare direttamente nella definizione più accurata del termine f_S e quindi nella descrizione delle dinamiche di solidificazione e raffreddamento di una lega, le misure sperimentali non si sono limitate solo alle microstrutture finali, ponendo invece grande attenzione anche all'andamento delle temperature dell'intero processo.
In seguito si elencano le categorie principali di strumenti di indagine impiegati:

- attrezzature sperimentali di colata
- strumenti di misura e analisi delle temperature
- strumenti di analisi micrografica
- strumenti di simulazione di colata

In questo capitolo viene effettuata una descrizione approfondita degli strumenti di indagine, standard o autocostruiti, che sono stati impiegati e delle attività sperimentali che hanno portato alla definizione e realizzazione alcuni di questi. Per quanto riguarda gli strumenti di simulazione di colata, si fa riferimento a quanto detto sul codice commerciale impiegato (ProCast) nel capitolo 2.5.

3.1 ATTREZZATURE SPERIMENTALI DI COLATA

Le dinamiche di solidificazione di una lega sono fortemente influenzate da svariati parametri di processo. Fra i principali si individuano la composizione chimica, le modalità di trattamento del bagno e le dinamiche di raffreddamento. Nel caso di quest'ultimo parametro, occorre notare come le velocità di raffreddamento, dipendenti principalmente dalle modalità di asportazione del calore, possano variare anche sensibilmente fra una parte ed un'altra dello stesso getto. In letteratura sono stati effettuati molti studi sistematici di valutazione dell'influenza di ogni singolo elemento chimico sulle microstrutture e sulle dinamiche di solidificazione in generale [78-81]. Anche l'influenza dei diversi metodi di trattamento del bagno (inoculazione e sferoidizzazione nel caso delle ghise sferoidali) è stata ampiamente

valutata tramite compagne sperimentali [82,83]. In particolare, per quanto riguarda i materiali inoculanti, la pratica fusoria industriale risulta in continua evoluzione, alla ricerca di materiali e metodologie innovative, pratiche, economiche. Tuttavia gran parte di questi lavori si sono generalmente limitati alla valutazione di questi parametri mediante gli strumenti classici di analisi termica su piccole quantità di lega, senza considerare grandi variazioni di velocità di raffreddamento.
Il lavoro in questione si è proposto invece di valutare in primo luogo proprio l'influenza di questo parametro, con una particolare attenzione ai fenomeni tipici che si hanno in getti di grande spessore. Inoltre bisogna anche evidenziare che, per la parte pratica sperimentale, il lavoro in questione si è avvalso sempre di strutture e stabilimenti industriali che hanno gentilmente concesso spazi ed attrezzature in contesti ai margini della produzione. Di conseguenza, per ragioni di esigenze produttive, di costi ed anche di riservatezza, è risultato difficile intraprendere una lunga campagna di variazione dei parametri di composizione chimica e trattamento della lega. Si è preferito quindi fissare il più possibile questi due parametri, considerando sempre ghise sferoidali di composizione prossima all'eutettico colate in sabbia. Si sottolinea che, anche per la stessa lega, ogni stabilimento presenta comunque un proprio standard produttivo, con particolari specifiche sulle forbici composizione chimica e con differenti modalità di trattamento del bagno (dipendenti a loro volta da svariati fattori quali le specifiche richieste del prodotto finito ma anche le dimensioni e layout dello stabilimento nonché i costi di produzione). In questa ottica, è risultato semplice ed economico proporre agli stabilimenti ospitanti una o più attrezzature che, per una data lega di composizione chimica e trattamento aderenti agli standard produttivi dello specifico stabilimento, permetta di ottenere provini di materiale sottoposto a condizioni di raffreddamento differenziate nell'ambito di una sola colata (o da colate provenienti dallo stesso bagno di lega). Durante le attività di dottorato si sono definite diverse attrezzature sperimentali di colata concepite per ottenere materiale raffreddato secondo diverse condizioni di estrazione del calore. Si sono individuate tre tipologie principali di ***attrezzature di colata atte a variare le velocità di raffreddamento*** tramite:

- moduli termici differenziati
- raffreddatori attivi
- raffreddatori passivi

Le ***attrezzature a moduli termici differenziati*** si avvalgono di una metodologia indiretta, imponendo alla lega di solidificare in zone differenziate di diverse dimensioni. Le velocità di raffreddamento vengono variate tramite la variazione dei moduli termici (rapporto volume/superficie dell'area) delle diverse parti del getto. Le zone più piccole solidificheranno molto più in fretta di quelle più grandi, imponendo una diversificazione delle condizioni di solidificazione e quindi delle caratteristiche finali del materiale. In letteratura esistono diversi esempi di campagne sperimentali di caratterizzazione di leghe da fonderia basate su attrezzature di questo tipo, anche nel caso specifico della ghisa sferoidale [84-88] .

Pochi lavori però hanno esplorato il campo dei grandi spessori, a causa di diverse problematiche che spaziano dai costi alle problematiche di misura della temperatura in zone massive. La presenza di fenomeni diversi che caratterizzano la formazione delle microstrutture in getti di grandi dimensione ha imposto l'esigenza di ampliare il campo di indagine. Questa forte differenziazione è dovuta principalmente alle caratteristiche intrinseche del processo di colata in sabbia. Durante le prime fasi del processo infatti la sabbia è ancora fredda ed asporta calore in maniera ingente. Di conseguenza le zone di dimensioni minori subiscono una solidificazione rapida, quasi continua, a partire dalle zone superficiali verso il centro. Nelle parti di dimensioni maggiori invece, una volta solidificate le zone superficiali a contatto con la sabbia, la solidificazione avviene in maniera molto più lenta, e non solo a causa del diverso modulo termico (rapporto volume/superficie dell'area) ma anche di altri fenomeni, quali convezione della lega liquida ed innalzamento omogeneo della temperatura della sabbia della motta. Uno dei limiti di queste attrezzature è appunto dovuto a questa omogeneizzazione della temperatura della motta che avviene dopo le prime fasi di solidificazione. Il campo di velocità di raffreddamento sarà fortemente diversificato nelle fasi di solidificazione ma non in quelle successive di raffreddamento in fase solida (eutettoide). Come evidenziato in conclusione al capitolo sui modelli di previsione micro

strutturale, la velocità di raffreddamento durante l'eutettoide è un parametro fondamentale nella definizione delle microstrutture finali del getto. Di conseguenza è stato necessario individuare ulteriori metodologie per la variazione delle modalità di estrazione del calore, le quali prevedessero raffreddatori in grado di variare in maniera più o meno controllata anche le velocità di raffreddamento durante le trasformazioni in fase solida che avvengono a temperature relativamente basse (800-700°C), poco prima del distaffamento.

Fra questi si possono annoverare i ***metodi di raffreddamento passivo*** che consistono nell'inserimento all'interno della motta in sabbia di parti aggiuntive costituite da materiale con maggiore capacità di asportare calore [84,89]. Solitamente si tratta di materiali ferrosi alto fondenti, ma si possono anche impiegare sabbie differenti. Questi raffreddatori sono detti passivi poiché non estraggono calore in maniera continua attraverso circuiti di raffreddamento, bensì sfruttando unicamente la differenza iniziale di temperatura e le differenti proprietà termo fisiche rispetto alla sabbia. Questa soluzione, largamente impiegata nella pratica fusoria, risulta economica e funzionale ed è solitamente impiegata per velocizzare la solidificazione, risolvendo in alcuni casi problemi di porosità o modificando le proprietà microstrutturali e meccaniche finali. In base alla disposizione differente dei raffreddatori è possibile ottenere attrezzature sperimentali a condizioni di raffreddamento diversificate. Solitamente si influisce solamente sulle fasi di solidificazione, tuttavia, mediante opportuno dimensionamento, si può ottenere anche un controllo sulla velocità di trasformazione eutettoidica.

Infine i ***metodi di raffreddamento attivo*** prevedono l'impiego di sistemi per la circolazione di fluidi atti all'asportazione continua del calore dall'attrezzatura di colata. Sistemi attivi di questo tipo implicano un alto grado di complicazione delle attrezzature di colata e sono quindi impiegati raramente nella pratica fusoria della ghisa sferoidale, principalmente per una questione di costi. Tuttavia esistono alcuni casi virtuosi di stabilimenti che sono riusciti ad implementare con successo nel processo di formatura in sabbia di ghisa grigia alcune tipologie di raffreddamento attivo [90]. La definizione di attrezzature di colata che impiegano sistemi di raffreddamento attivo dedicate ad attività

sperimentali risulta più semplice in quanto non si deve sottostare alle rigide specifiche ed esigenze imposte dalla produzione. In letteratura vi sono diversi esempi di campagne sperimentali effettuate con queste attrezzature basate su disparati sistemi di raffreddamento (ad acqua, ad olio, ad aria). Il principale vantaggio del raffreddamento attivo è l'elevato grado di controllo che si può ottenere sulle velocità di raffreddamento. Lo studio di una attrezzatura in grado di azionare e variare l'asportazione di calore a piacimento durante il processo fusorio può aprire la porta verso lo sviluppo di attrezzature di colata specifiche in grado di effettuare un raffreddamento guidato che implichi un livello di controllo della microstruttura finale tale da evitare successivi trattamenti termici. Ciò permetterebbe di ottenere prodotti finiti con le proprietà microstrutturali e meccaniche richieste evitando un passaggio costoso ed energivoro come il trattamento termico.

Gli strumenti di simulazione di colata sono risultati molto utili anche nella fase iniziale di progettazione ed eventuale modifica delle attrezzature sperimentali di colata. Infatti, tramite semplici simulazioni termiche preventive (senza l'impiego di modelli microstrutturali), è stato possibile individuare le zone a maggior variazione dei parametri di processo, attraverso valutazioni indicative ma utili su tempi di solidificazione o velocità di raffreddamento eutettiche o eutettoidiche.

Per la descrizione dettagliata delle diverse attrezzature sperimentali di colata impiegate si rimanda ai capitoli 4 e 5 relativi alle differenti attività sperimentali.

3.2 STRUMENTI DI MISURA DELLE TEMPERATURE ED ANALISI TERMICA

In questo capitolo si descrivono quegli strumenti o sistemi di strumenti, commerciali o auto costruiti, definiti di analisi termica.

Si tratta di strumenti avanzati che non effettuano solo il monitoraggio delle temperature del processo ma anche una caratterizzazione della lega attraverso l'individuazione delle temperature notevoli associate alle trasformazioni metallurgiche della stessa. Infatti, attraverso

l'analisi di picchi e flessi della derivata nel tempo della temperatura registrata, è possibile individuare le temperature alle quali avvengono i principali fenomeni di solidificazione ed in generale di formazione delle microstrutture [91-93].
I dati delle temperature ottenuti con questi strumenti, ancora prima dei dati da analisi metallografica, sono indispensabili per la validazione dei risultati derivanti da simulazioni di processi di colata.
Molte fonderie sono dotate di sistemi di analisi termica completamente automatizzati e tarati per l'analisi di leghe e processi specifici (analisi termica con crogiolo standard). Esistono anche sistemi più avanzati, tipicamente impiegati in laboratorio, in grado di analizzare diversi materiali per diverse condizioni di processo ed in grado di fornire anche informazioni più accurate sulle energie associate alle trasformazioni della lega (DTA,DSC).
Inoltre si presentano i sistemi di analisi termica autocostruiti durante le attività svolte. La progettazione e lo sviluppo di questi strumenti si sono rese necessarie per ovviare ai limiti delle strumentazioni commerciali, le quali non permettevano la valutazione di tutti i parametri di processo, non potendo misurare le temperature all'interno del getto durante il processo. In questo caso, si è tralasciata l'automazione della parte di analisi termica, limitandosi a sviluppare delle attrezzature per il monitoraggio e la registrazione delle temperature della lega durante il processo. L'analisi termica dei dati ottenuti da questi strumenti auto costruiti è stata effettuata post-processo, tramite il calcolo e l'osservazione della derivata delle temperature nel tempo su foglio Excel.
In seguito si elencano le categorie principali di sistemi di analisi termica e misura delle temperature considerati :

Sistemi tradizionali per misure fuori staffa

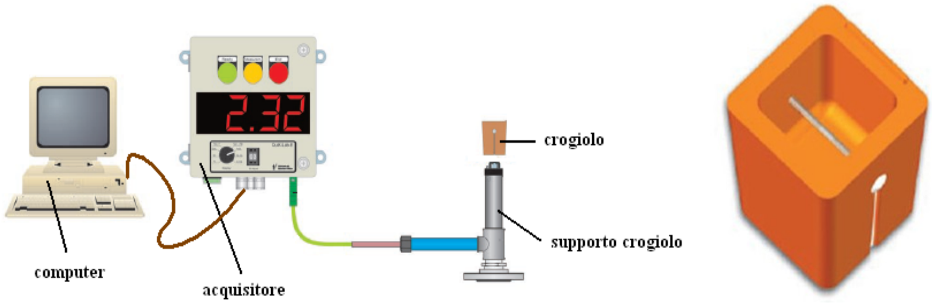
- Crogiolo Standard
- DTA e DSC

Sistemi autocostruiti per misure in staffa

- Crogiolo Standard in zone periferiche del getto
- Termocoppie in zone massive del getto

3.2.1 Crogiolo standard

I metodi di analisi termica tramite crogiolo standard sono stati sviluppati nell'ambito della pratica industriale dei processi fusori per ottenere uno strumento semplice e robusto da impiegare in stabilimento, direttamente a fianco della stazione di colata. La lega analizzata è prelevata poco prima della colata ed in questo modo si può tenere conto dello specifico trattamento del bagno che è stato effettuato.
L'analisi si effettua in una attrezzatura (fig. 3.1), posta in prossimità della stazione di colata, costituita da un crogiolo in sabbia refrattaria atto ad accogliere una piccola quantità di lega liquida. Il crogiolo presenta un foro in mezzeria, all'interno del quale è posta la termocoppia di tipo K (Chromel–Alumen), protetta da un piccolo tubo di quarzo. La termocoppia è collegata ad un acquisitore che traduce il segnale e registra le temperature trasmettendole ad un computer sul quale è installato un software di analisi dei dati.



a) b)

Figura 3.1 – a) Schema di un'attrezzatura di analisi termica con crogiolo standard b)Crogiolo standard

Esistono numerosi sistemi commerciali che effettuano questa analisi ma i principi generali sono comuni ad ognuno di essi e si basano sull'analisi della derivata prima della curva di raffreddamento.
Con questa analisi, oltre alla registrazione completa dell'andamento delle temperature durante la solidificazione, è possibile dedurre le temperature notevoli alle quali avvengono le principali trasformazioni

microstrutturali che interessano la specifica lega. Infatti, tramite l'individuazione di punti di massimo, minimo e di flesso della derivata prima della temperatura (fig. 3.3), si ricavano temperature notevoli della specifica lega di composizione data (fig. 3.2).

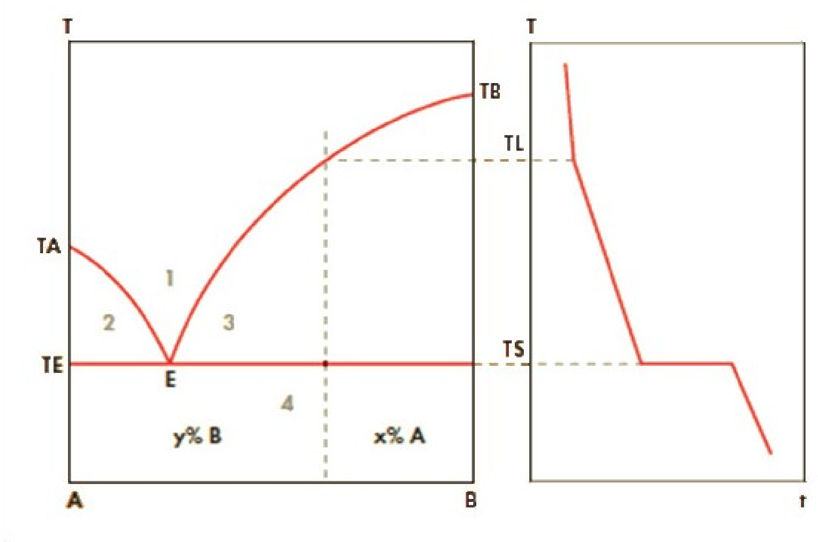


Figura 3.2 - Diagramma di fase binario e curva di raffreddamento teorica

Le temperature notevoli individuate tramite questo strumento di analisi termica sono:

- ***Temperatura di liquidus***:
  Si intende la temperatura per la quale si ha un primo cambio di pendenza della curva, dovuta alla formazione di fasi primarie, austenite o grafite primarie nel caso della ghisa.
- ***Temperature di eutettico***:
  Sono le temperature caratteristiche del fenomeno di solidificazione della fase eutettica, la quale avviene a temperatura circa costante a causa dell'ingente rilascio di calore latente. Si possono comunque individuare tre temperature leggermente differenti in funzione dei differenti fenomeni di recalescenza (Te iniziale, Te minima, Te massima).
- ***Temperatura di solidus***:
  Si intende la temperatura per la quale si ha la solidificazione dell'ultima frazione liquida, solitamente di composizione molto

differente da quella nominale poiché interessata da fenomeni di segregazione. Questa temperatura non trova un riscontro in un diagramma di fase teorico, nel quale, nel caso di eutettici, la temperatura di solidus coincide con quella di eutettico.

Strumenti industriali standard di questo tipo forniscono anche una lunga serie di altre informazioni derivate da considerazioni empiriche su forma e grandezze tipiche delle curve registrate e delle loro derivate prime e seconde. Queste informazioni spaziano da valutazioni quantitative sulla composizione chimica a valutazioni qualitative sull'efficacia dei trattamenti del bagno effettuati fornendo pertanto uno strumento importante di garanzia della qualità del processo. Tuttavia, si tratta principalmente di informazioni pratiche che derivano tuttavia da campagne di taratura valide solo per ogni specifica lega e relativa tipologia di trattamento.

Da notare inoltre che per ottenere gran parte di queste ulteriori informazioni, spesso tarate su leghe standard non trattate, è prevista l'aggiunta di elementi chimici nel crogiolo che annullino gli eventuali effetti di trattamenti termici quali inoculazione e/o sferoidizzazione. Nel caso della ghisa sferoidale, per ottenere informazioni indirette sul contenuto di carbonio e silicio, risulta necessario aggiungere nel crogiolo piccoli quantitativi di tellurio e zolfo, col fine di annullare gli effetti dei trattamenti effettuati. Pratiche di questo tipo, modificando le dinamiche di solidificazione reali del processo, risultano controproducenti per lo studio in questione.

Per ulteriori approfondimenti sul funzionamento ed impiego di questi strumenti (in particolare nel campo della derivazione di valutazioni empiriche indirette di carattere chimico-metallurgico) si rimanda al manuale tecnico di una delle case produttrici [94] ed ad alcuni paper sull'argomento [92,93]

Il principale limite di questo tipo di analisi termica è che non consente di prevedere il comportamento del materiale in tutti i punti del getto. Le modalità di raffreddamento imposte ad una specifica lega nel crogiolo standard sono praticamente fisse. Al contrario l'andamento della temperatura di una lega durante un processo fusorio dipende in maniera imprescindibile dalle dinamiche di raffreddamento imposte da geometria, materiali e condizioni al contorno del processo. Queste

differenze risultano accentuate nel caso di getti di grande spessore, le cui dimensioni e modalità di raffreddamento si allontano di molto da quelle di un piccolo crogiolo. Inoltre non è sempre possibile considerare l'influenza del trattamento del bagno, come ad esempio nel caso di inoculazione effettuata direttamente in staffa.
In conclusione, questo tipo di analisi termica, spesso non risulta rappresentativa delle reali condizioni a cui è sottoposta la lega durante il processo fusorio.
Ad ogni modo, poiché l'analisi termica con crogiolo standard fa parte della dotazione tipica di uno stabilimento fusorio industriale, si è avuto modo di utilizzare frequentemente questi strumenti durante le attività svolte in collaborazione con aziende del settore. I risultati di una di queste analisi termiche condotti su ghisa sferoidale, dopo trattamento di sferoidizzazione e pre-inoculazione, vengono riportati a titolo di esempio in figura 3.3.

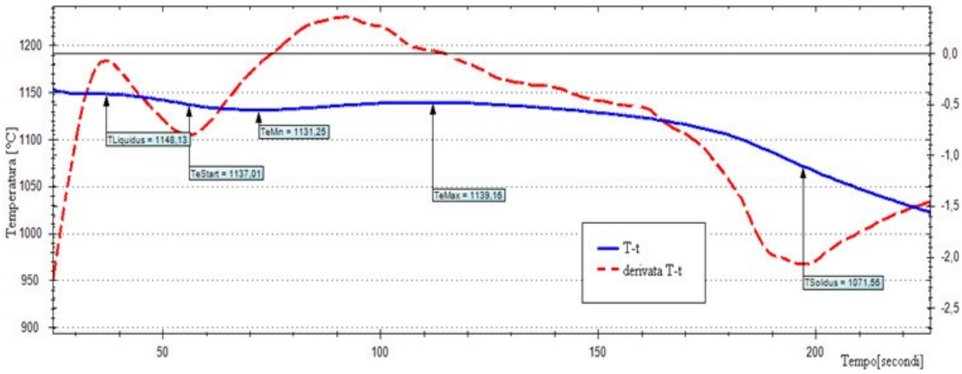


Figura 3.3 - Esempio di analisi termica con crogiolo standard su un campione di lega di ghisa sferoidale dopo trattamento di sferoidizzazione e pre-inoculazione (Materiale relativo all'esperienza sperimentale Cap.4)

3.2.2 DTA e DSC

DTA (Differential Thermal Analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimetry) sono strumenti avanzati di analisi termica. Come nel caso dell'analisi termica con crogiolo standard, analizzano una piccola quantità campione della lega. In questo caso, il materiale in analisi è solitamente un campione solido ottenuto da un processo fusorio già effettuato. Il provino campione viene posto in un crogiolo e sottoposto a temperature tipiche del suo intervallo di fusione. I dati sperimentali vengono ottenuti attraverso confronto con un provino di riferimento che non presenta cambiamenti di fase. Analizzando le curve di segnale ottenute, è possibile determinare i punti notevoli delle curve di raffreddamento, ottenendo di conseguenza le informazioni sulle modalità di solidificazione e sulle principali trasformazioni microstrutturali. Tuttavia a differenza dell'analisi termica tradizionale effettuata con il crogiolo standard, con questi strumenti è possibile imporre differenti condizioni di velocità di solidificazione, con maggiori possibilità di avvicinarsi, in certi casi, ai parametri caratteristici del processo fusorio.

Le analisi DTA e HF-DSC sono fondamentalmente basate sul confronto tra temperatura misurata in un processo controllato di riscaldamento/ raffreddamento di una piccola quantità della sostanza da caratterizzare e la temperatura misurata in un materiale inerte sottoposto alle stesse condizioni di prova. Solitamente, nel caso di caratterizzazione di leghe metalliche si impiega come materiale di riferimento allumina. Lo strumento può essere costituito da uno o due crogioli contenenti rispettivamente il materiale campione ed il materiale di riferimento.

Nel caso della DTA è possibile disporre di un solo crogiolo effettuando prima la taratura del sistema con il materiale inerte e memorizzando la curva di raffreddamento. In seguito, attraverso un multimetro, si misura la differenza di potenziale elettrico tra i due estremi della termocoppia (A e B in fig. 3.4).

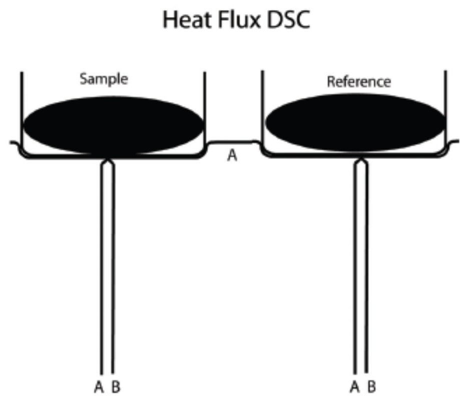


Figura 3.4 - Schema dei sistemi di analisi termica DTA (Differential Thermal Analysis e HF-DSC (Heat Flux Differential Scanning Calorimetry)

Gli strumenti per effettuare una analisi DSC standard prevedono due sorgenti riscaldanti, una per il campione e l'altra per il riferimento, misurando la differenza di potenza richiesta dall'elemento scaldante per mantenere la stessa temperatura nei due crogioli durante la rampa di riscaldamento. Il segnale restituito dallo strumento risulta quindi in W/unità di massa e fornisce una misura accurata dell'energia associata alle trasformazioni di fase della lega.

In realtà gli strumenti più diffusi per analisi DSC possiedono invece una sola unità riscaldante per entrambi i crogioli e vengono chiamati HF-DSC (Heat Flux-DSC). Misurano il flusso termico che attraversa un elemento di collegamento tra i due contenitori il cui materiale ha conduttività termica perfettamente nota e sufficientemente elevata, così da minimizzare le differenze di temperatura tra campione e riferimento. La tecnica HF-DSC pur basandosi sulla misura diretta di differenza di temperatura tra i valori letti dalle due termocoppie, fornisce in uscita il flusso termico attraverso il materiale di collegamento, che è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra i due materiali. Sebbene anche attraverso l'analisi DTA sia possibile ottenere un valore quantitativo del calore di trasformazione di fase assorbito/ceduto dal campione durate la solidificazione/ fusione, l'analisi HF DSC permette di ottenere una misura più accurata (anche se, a sua volta, meno accurata della DSC Standard).

In tutti i casi, l'analisi viene condotta imponendo una uguale rampa di raffreddamento/riscaldamento per i due campioni a confronto e analizzando precisi punti della curva descritta dalla differenza di temperatura tra i due materiali (picchi esotermici o endotermici) (fig . 3.5). Attraverso la lettura di questi andamenti è possibile individuare le temperature caratteristiche del materiale analizzato (Temperatura di liquidus, Temperatura eutettica e Temperatura di solidus).
Per ulteriori approfondimenti sul funzionamento ed impiego di questi strumenti si rimanda alla guida pratica redatta dal NIST Statunitense (*National Institute of Standards and Technology*) [95].

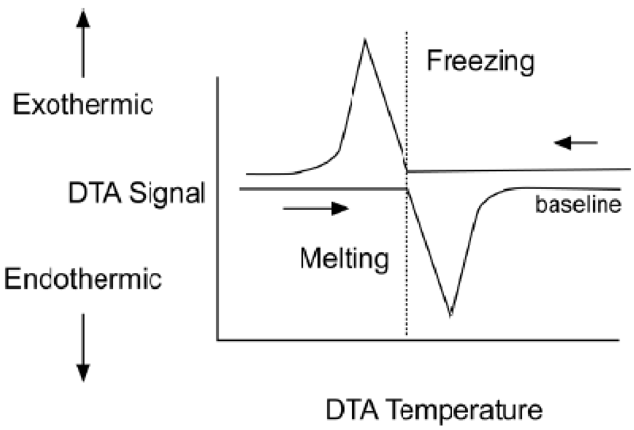


Figura 3.5 - Segnale DTA in caso di raffreddamento/riscaldamento

I vantaggi di questi strumenti si individuano nella possibilità di variare le velocità di solidificazione/fusione alle quali è sottoposta la lega, nonché la possibilità di misurare le energie associate alle trasformazioni che avvengono durante la solidificazione di una lega.
Il principale limite di questi strumenti è la loro applicazione praticamente esclusiva in ambito di laboratorio. Infatti, analizzando piccole quantità di materiale già colato in precedenza, non risultano concepiti per monitorare sul campo le temperature di uno specifico processo produttivo. La lega che viene testata non è sottoposta alle stesse trasformazioni caratteristiche del processo fusorio in analisi, subendo di fatto una seconda rifusione e/o solidificazione che avviene in condizioni differenti. Infatti è noto che la composizione chimica è

solo uno dei parametri del processo fusorio. In particolare, questi strumenti non tengono conto né delle modalità di trattamento del bagno né delle reali modalità di raffreddamento della lega, in quanto la velocità di raffreddamento della lega non rimane costante in un processo fusorio.
In figura 3.6 si riportano i risultati di una analisi DSC su ghisa sferoidale effettuata nell'ambito delle attività sperimentali riportate nel capitolo 4. Il campione è stato estratto da getti di ghisa sferoidale la cui composizione, prossima all'eutettico, è riportata nel cap. 4. L'analisi in questione è stata effettuata in atmosfera inerte (Argon) su campioni di ~20mg, con una velocità di raffreddamento imposta di 20°C/min. La misurazione è stata effettuate al limite superiore dell'intervallo consentito di temperature di esercizio per l'apparecchiatura DSC in questione. Di conseguenza è stato possibile ottenere risultati solo di carattere indicativo. In particolare, il picco a temperatura maggiore, che dovrebbe rappresentare la Temperatura di liquidus, risulta troppo alto per una ghisa di composizione eutettica. Nonostante queste considerazioni, osservando i picchi della curva, è possibile individuare indicativamente le temperature tipiche delle trasformazioni eutettiche ed eutettoidiche (rispettivamente 1150°C e 750°C circa).

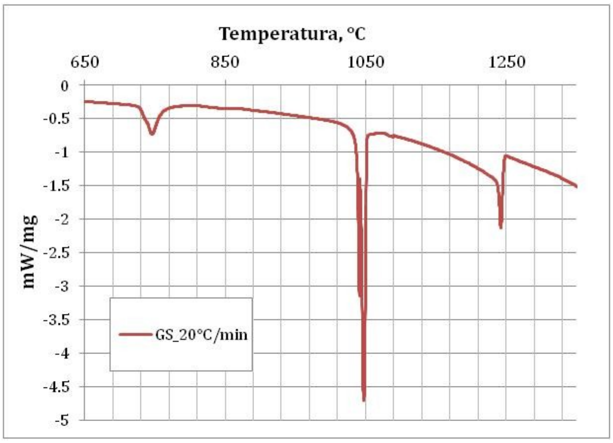


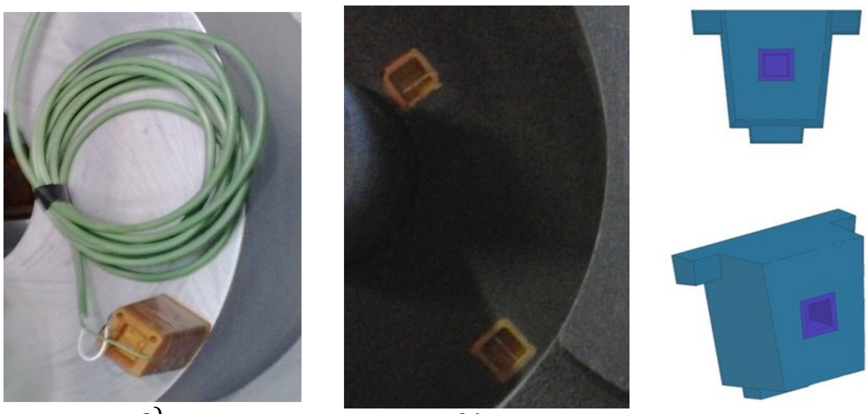
Figura 3.6 - Esempio di analisi DSC su ghisa sferoidale. Peso campione 20 mg. Velocità di raffreddamento 20°C/min. (Materiale relativo all'esperienza sperimentale Cap.4)

3.2.3 Crogiolo in zone periferiche del getto

Gli strumenti di analisi termica presentati finora effettuano una registrazione delle temperature che caratterizzano la solidificazione ed il raffreddamento di piccole quantità di lega. Sono strumenti utili per valutare le influenze di parametri di processo quali composizione chimica ed, in alcuni casi, modalità di trattamento del bagno. Tuttavia risultano poco utili nella valutazione dell'influenza delle diverse modalità di raffreddamento che contraddistinguono ogni singolo processo. In definitiva, spesso non risultano strumenti rappresentativi delle modalità di raffreddamento di un getto durante un processo fusorio industriale.
Per ovviare a questo limite, si è reso necessario lo sviluppo di strumenti in grado di lavorare direttamente all'interno del sistema di colata e registrare le temperature effettive della lega durante lo specifico processo fusorio.

Un sistema già noto nella pratica fusoria industriale è quello che prevede l'inserimento di un crogiolo standard per l'analisi termica (cap. 3.2.1) direttamente in staffa.
In figura 3.7 si riportano alcune delle soluzioni impiegate nelle esperienze sperimentali effettuate. L'inserimento del crogiolo viene effettuato durante le fasi di formatura dello stampo in sabbia mediante diversi accorgimenti tecnici che possono prevederne il posizionamento diretto sul modello (fig. 3.7a,b) oppure l'impiego di tasselli preformati per garantirne un posizionamento più preciso (fig. 3.7c). I cavi per il trasferimento del segnale, opportunamente protetti, attraversano lo stampo in sabbia e possono essere collegati al sistema di acquisizione termica commerciale illustrato in figura 3.1. Il software commerciale registra le temperature misurate dalla termocoppia del crogiolo standard. L'analisi termica di queste temperature deve essere effettuata mediante strumenti informatici differenti da quelli forniti dai sistemi commerciali standard, in quanto questi ultimi sono rigidamente tarati per fornire informazioni valide nel campo di velocità di raffreddamento tipico della lega nel crogiolo posto all'esterno della staffa e raffreddato in aria. In particolare, nei casi oggetto di studio si è

fatto uso di fogli di calcolo Excel nei quali si sono impiegati metodi numerici EWMA per la pulizia del segnale di temperatura ed in seguito si è effettuata la derivata nel tempo dei dati ottenuti. In figura 3.8 si riporta un esempio di acquisizione termica effettuata con crogiolo standard posto all'interno dello stampo durante un processo di colata di ghisa sferoidale effettuato durante una delle attività sperimentali.



a) b) c)

Figura 3.7 – Acquisizione delle temperature in zone periferiche del getto. a)Posizionamento del crogiolo standard sul modello in fase di formatura b)Crogiolo standard nel bordo interno di uno stampo in sabbia c) Schema di un tassello per posizionamento laterale del crogiolo standard.

Una strumentazione di questo tipo presenta, in primo luogo, il vantaggio di monitorare le temperature effettive della lega all'interno dello stampo in sabbia durante tutto il processo. Inoltre, come si può vedere in figura, si possono posizionare più punti di acquisizione nello stesso stampo. La conoscenza dell'andamento delle temperature in diversi punti del getto è indispensabile per la validazione delle simulazioni del processo fusorio. Grazie a questi strumenti, nel caso in cui le temperature simulate non trovassero riscontro con quelle misurate, risulta possibile individuare eventuali problemi nella caratterizzazione dei parametri di processo che influenzano le modalità di raffreddamento del getto, fra i quali proprietà termo-fisiche delle sabbie, coefficienti di resistenza termica all'interfaccia, condizioni al contorno. Come è emerso dal capitolo 2, la definizione delle velocità di raffreddamento nelle diverse fasi del processo e nelle diverse zone del

getto è condizione fondamentale per una corretta previsione delle microstrutture.
Tuttavia, l'impiego di questo tipo di strumentazione, molto efficiente per quanto riguarda la misura delle temperature del processo, presenta alcune limitazioni intrinseche nell'ambito dell'analisi termica della lega. Come si può vedere in figura 3.7 , i punti di acquisizione possono essere posizionati solamente in zone periferiche del getto. Non è possibile misurare le temperature che si hanno nelle zone centrali massive del getto nelle quali ha luogo la solidificazione dei cosiddetti "punti caldi" del getto ai quali sono spesso associate molte difettologie del pezzo. Inoltre la misura viene effettuata in una porzione di lega aggiuntiva rispetto alla geometria originale del getto, che risulta come un appendice che si estende verso le zone esterne. Pur essendo a diretto contatto con il resto della lega, questa porzione, subisce in media un raffreddamento più sostenuto rispetto alle altre zone del getto, presentando più zone superficiali a contatto con la sabbia (zona a modulo termico minore). Questa diversificazione nella modalità di asportazione del calore è particolarmente forte durante le prime fasi del processo, quelle che interessano solitamente la solidificazione, nelle quali la sabbia dello stampo e del crogiolo è ancora fredda ed asporta calore in maniera sostenuta.
In figura 3.8 si può notare infatti un andamento particolare delle temperature misurate con questa metodologia: si osserva un primo rilascio di calore latente, corrispondente ad un primo piccolo piano a temperatura circa costante (dal minuto 12 al minuto 17 circa), ed un secondo piano più duraturo nel tempo (a partire dal minuto 25 circa). Il primo piano, corrispondente al primo massimo della derivata, si ha ad una temperatura di poco inferiore a quella di eutettico di riferimento (1145°C in un classico diagramma Fe-C equivalente) ed individua la solidificazione che avviene effettivamente nel crogiolo, cioè nel punto di misura. Il secondo piano, invece, si ha ad una temperatura di quasi 100 gradi inferiore, temperatura che non corrisponde a nessuna trasformazione vera e propria della lega nel punto di misura. Infatti questo secondo piano è dovuto all'ingente rilascio di calore latente che si ha nelle zone massive all'interno del getto, calore che attraversa le zone già solidificate evacuando verso l'esterno dello stampo. In

definitiva, il segnale di temperatura registrato con questa metodologia risulta fortemente influenzato dalle dinamiche di solidificazione degli altri punti del getto. Si comprende quindi come, attraverso l'analisi termica, risulti difficile ottenere informazioni precise sulle temperature associate alle trasformazioni metallurgiche che avvengono nel punto di misura. Si possono ottenere inoltre informazioni sui tempi di solidificazione dell'intero getto, ma non sulle temperature a cui avviene la solidificazione nelle zone centrali.

Nelle ultime fasi del processo, che interessano la trasformazione in fase solida, le parti di stampo a contatto con il getto hanno avuto solitamente il tempo di riscaldarsi, e le temperature dell'intero getto, molto più conduttivo della sabbia esterna, subiscono un certo grado di omogeneizzazione. In questo caso le temperature misurate in zone periferiche del getto risultano più rappresentative dell'andamento delle temperature dell'intero getto.

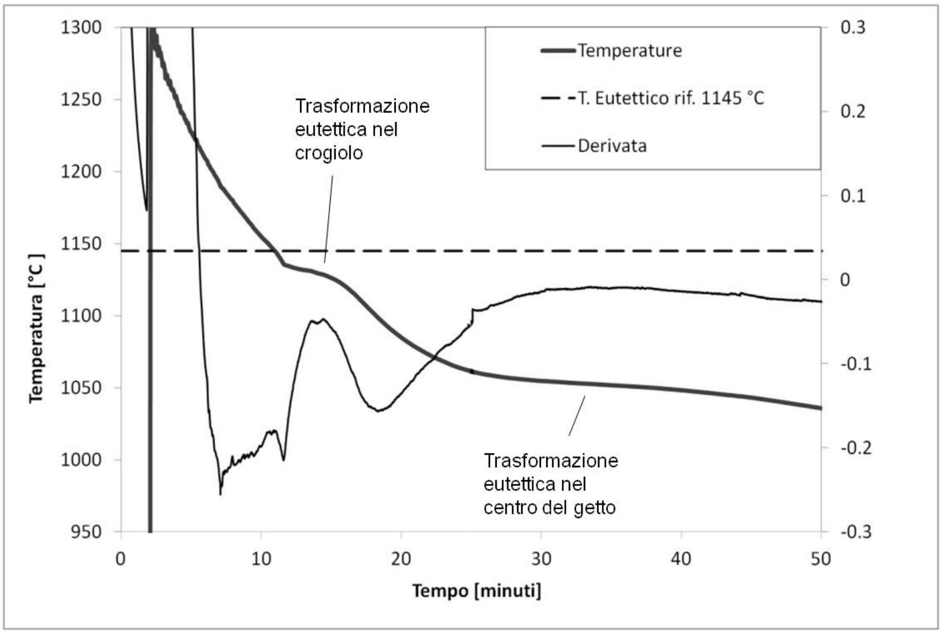


Figura 3.8 - Temperature e derivata prima nel tempo misurate tramite crogiolo standard posto all'interno dello stampo in un processo di colata di ghisa sferoidale. Sono visibili due fasi successive di rilascio del calore latente: solidificazione nel crogiolo e solidificazione in zona massiva del getto.

In conclusione questo strumento di misura in zone periferiche del getto risulta utile per un monitoraggio generale delle temperature del processo (volto alla validazione di simulazioni termiche) e per un analisi delle trasformazioni eutettoidiche che avvengono nel getto in fase solida. Tuttavia, il suo impiego come strumento di analisi termica presenta grossi limiti, in particolare nella valutazione delle temperature notevoli alle quali avvengono i fenomeni di solidificazione all'interno del getto.

3.2.4 Termocoppie in zone massive del getto

Le limitazioni imposte nell'analisi della solidificazione imposte dall'impiego di crogioli standard in staffa in zone periferiche del getto hanno portato alla ricerca di una soluzione differente. Per evitare segnali influenzati da fenomeni di rilascio di calore latente in zone lontane dal punto di misura è emersa l'esigenza di misurare le temperature nelle ultime zone di solidificazione, solitamente poste nel o nei baricentri termici del getto cioè nelle zone più centrali e massive.
Un efficiente sistema di analisi termica funzionante nelle zone centrali del getto permette di ottenere dati più affidabili per la validazione delle simulazioni termiche. Inoltre è possibile avere informazioni certe sulle temperature a cui avvengono le trasformazioni metallurgiche della lega nello specifico processo fusorio.
La catena di acquisizione dei dati risulta composta, da un acquisitore digitale, per la ricezione e trasmissione del segnale delle termocoppie ed un normale computer per la registrazione dei dati. L'analisi dei dati viene effettuata post-processo in maniera del tutto equivalente a quella descritta per l'impiego del crogiolo standard in staffa.

Le attività principali per la definizione e realizzazione di questa attrezzatura si sono concentrate nella ricerca del sistema ottimale per raggiungere le parti centrali del getto con delle sonde (strumentate con termocoppie) ed ottenere una misurazione di temperatura affidabile in quei punti.

Le sonde da impiegare dovevano resistere non solo a forti sollecitazioni termiche prolungate, ma anche all'esposizione ad un ambiente chimicamente aggressivo di alta temperatura (il bagno fuso) ed in maniera minore anche alle sollecitazione meccaniche dovute al riempimento della forma. Inoltre le esigenze di robustezza della sonda dovevano trovare il giusto compromesso con la necessità di influenzare il meno possibile la misura. Infatti, in generale, sistemi troppo grandi possono perturbare le modalità di raffreddamento caratteristiche del processo specifico. Inoltre sonde troppo spesse o di materiali a bassa diffusività possono causare alti errori di misura.
Una soluzione più semplice si basa sull'impiego di termocoppie commerciali S o R a base platino, le quali risultano notoriamente adatte per impieghi ad elevate temperature (fino a 1600 °C). Il principale limite dell'impiego di queste termocoppie è costituito dal costo molto elevato. Di conseguenza si sono cercate soluzioni alternative che permettessero di ridurre i costi ed aumentare il numero dei punti di misura. Quindi si sono vagliate differenti soluzioni per la realizzazione di sonde costituite da termocoppie più economiche rivestite con materiali refrattari. La scelta delle termocoppie da rivestire è ricaduta sul tipo K (Chromel(Ni-Cr)(+)/Alumel(Ni-Al)(-)) comunemente impiegate nel crogiolo standard e di costo nettamente inferiore. Il campo di applicazione di questo tipo di termocoppie è compreso tra -200 °C e 1260 °C presentando quindi temperature massime di utilizzo prossime alla temperatura di colata caratteristiche del processo.
Durante le attività di dottorato, è stato portato avanti un lungo lavoro di scelta dei materiali per i rivestimenti e di definizione delle metodologie di formatura degli stessi. Inoltre, prima dell'impiego durante attività sperimentali, è stata effettuata un attività di collaudo delle sonde prodotte.

In seguito al collaudo, tenendo conto anche di considerazioni economiche e di carattere pratico, è stato possibile selezionare le tipologie di sonde più adatte per ogni singola attività sperimentale effettuata. Durante le campagne sperimentali presentate in seguito si sono impiegate tre tipologie principali di sonde per il monitoraggio delle temperature in zone massive del getto:

- Termocoppie S o R resistenti ad alte temperature
- Termocoppie K rivestite in materiale ceramico refrattario a base di Allumina
- Termocoppie K rivestite in materiale ceramico refrattario a base di Zirconio

Nei prossimi sottocapitoli si riporta una panoramica delle proprietà dei materiali refrattari [96-98] impiegati per i rivestimenti e delle attività relative alla produzione e al collaudo delle tipologie di sonde rivestite.

3.2.4.1 Materiali refrattari per rivestimenti

A) Refrattari a base di ossidi

Si tratta di ossidi ceramici ovvero combinazioni dell'ossigeno con elementi metallici particolarmente stabili alle alte temperature. Presentano il più delle volte, legami di tipo ionico ed esibiscono alcune proprietà tipiche degli ossidi ionici: trasparenza, alta resistività elettrica, bassa conduttività termica, in aggiunta all'alta refrattarietà, all'inerzia chimica, alla durezza e alla fragilità che caratterizzano i materiali ceramici. Fra gli ossidi ceramici, di particolare interesse industriale si rivelano: MgO, Al_2O_3, BeO, ZrO_2, ThO_2. Le proprietà dei manufatti da essi ottenibili dipendono però, in larga misura, dal grado di purezza del materiale di partenza e dalla microstruttura del prodotto finito. La tabella 3.1 riporta temperatura di fusione e quella massima di esercizio di questi ossidi

Tabella 3.1 - Temperatura di fusione di ossidi ceramici puri e temperatura massima di esercizio dei relativi sinterizzati ad elevato grado di purezza (99,5%)

Materiale	Temperatura di fusione [°C]	Temperatura di esercizio [°C]
Al_2O_3	2050	1850
BeO	2575	2000
ZrO_2	2700	2400-2500
ThO_2	3300	2650

La conduttività termica (fig. 3.9) di questi ossidi è inferiore a quella dei metalli e di alcuni materiali ceramici a base di carburi, ad eccezione

dell'ossido di berillio per il quale tale grandezza è dell'ordine di quella dell'alluminio e diminuisce notevolmente al crescere della temperatura. Si riporta un prospetto sintetico delle principali caratteristiche di questi materiali refrattari a base di ossidi:

Refrattari a base di ossido di alluminio

L'ossido di alluminio è un ossido ceramico che presenta notevole resistenza all'azione dell'acqua, anche sotto forma di vapore surriscaldato, alta resistenza all'azione di acidi e di basi e di alcuni metalli fusi ad atmosfere ossidanti o riducenti. Proprietà caratterizzanti dei sinterizzati d'allumina sono inoltre: notevole durezza, notevole resistenza agli sbalzi termici, resistività elettrica elevata a temperatura ambiente. L'impiego di questi sinterizzati è sovente riscontabile nel settore chimico, nella produzione di crogiuoli, o nel rivestimento per termocoppie di misura della temperatura dei forni.

Refrattari a base di ossido di zirconio

Caratteristiche peculiari del biossido di zirconio sono: temperatura di fusione elevatissima (2715°C); notevole inerzia chimica nei confronti di metalli fusi ed elevata resistenza meccanica anche ad alta temperatura. La bassa conduttività termica ne suggerisce l'impiego come isolante termico per altissime temperature (anche fino a 2000°C). E' comunemente impiegato nella formatura dei gusci per processi di fusione a cera persa.

Refrattari a base di ossido di berillio

L'ossido di berillio fonde a 2550°C. La sua elevata conduttività termica, prossima a quella dei metalli, lo rende resistente agli sbalzi termici più di tutti gli altri materiali ceramici; presenta elevate proprietà meccaniche ad alta temperatura, elevata resistività elettrica e elevata durezza. Trova largo impiego in campo metallurgico per la produzione di crogiuoli, in campo elettrotecnico ed elettronico grazie alle sue eccellenti caratteristiche elettriche; impiegato anche come rivestimento di termocoppie.

B) Refrattari a base di carburi

I carburi refrattari sono quelli derivanti dalla combinazione del carbonio con elementi di transizione o con non metalli. I primi sono

composti interstiziali, nei quali il raggio atomico dell'elemento di transizione è sufficientemente grande per consentire l'ingresso di atomi di carbonio negli interstizi della struttura. I carburi dei non metalli, come ad esempio il carburo di silicio SiC, sono fondamentalmente covalenti. In generale esibiscono caratteristiche quali: elevata durezza, elevata temperatura di fusione (o di degradazione), notevole inerzia chimica a temperatura ambiente, notevole stabilità chimica in atmosfere inerti, buona resistenza agli sbalzi termici a seguito della notevole conduttività. La reattività con l'ossigeno alle alte temperature ne limita l'impiego, a meno che non si formi, come per taluni carburi, uno strato di ossido "protettore", che preserva il sistema dall'ulteriore attacco. In seguito, oltre ad una tabella con temperatura di fusione e densità di alcuni carburi refrattari (tab. 3.2), si riporta un approfondimento relativo ad uno dei carburi refrattari più impiegati:

Tabella 3.2 Caratteristiche fisiche di alcuni carburi refrattari

Prodotto	Temperatura di fusione (°C)	Densità (kg/m^3)
HfC	3900	12670
TaC	3900	14470
ZrC	3400	6560
TiC	3250	4920
SiC	2700	3220
B_4C	2450	2510
WC	2900	15600

Refrattari a base di carburo di silicio

Si tratta del carburo refrattario da più tempo utilizzato. Si prepara facendo reagire ad alta temperatura, una miscela di silice e di coke polverizzati. Il prodotto ottenuto viene finemente macinato e successivamente sinterizzato con o senza argilla. L' aggiunta di argilla facilita la preparazione dei manufatti, abbassandone però le proprietà refrattarie. Senza argilla si promuove la formazione di nitruro di silicio (Si_3N_4), mediante cottura in ambiente di azoto ad alta temperatura. Il nitruro funge da cemento dei grani, inducendo elevata compattezza,

impermeabilità ai gas, più alta resistenza chimica. Manufatti di carburo di silicio trovano impiego come refrattari nell'industria ceramica e metallurgica, come parti di crogiuoli e di recuperatori di calore, come elementi riscaldanti. Presentano notevole resistenza agli sbalzi termici e sono utilizzabili in atmosfere ossidanti fino a 1500°C ed in quelle inerti, fino a 2000°C.

C) Refrattari a base di silicato di zirconio

Il silicato di zirconio o zircone ($ZrSiO_4$) è un materiale refrattario le cui proprietà caratteristiche sono: ottima resistenza chimica; durezza elevata; basso coefficiente di dilatazione termica, buona conduttività termica, eccellente resistenza agli sbalzi termici. La temperatura massima di esercizio si aggira sui 1600°C, oltre la quale inizia la decomposizione in ossido e silice. Le applicazioni industriali riguardano in particolar modo il rivestimento di forni, la produzione di crogioli e tubi per reazioni di combustione.

La scelta del materiale è ricaduta inizialmente su ***ceramici refrattari a base di allumina*** in quanto presentano un buon compromesso fra prezzo, formabilità, proprietà meccaniche, termo fisiche e chimiche.
Infatti, la soluzione dei tubi in quarzo, impiegata nei crogioli standard, ha posto problemi di carattere economico: il prezzo relativo a formati non commerciali risulta molto elevato. Ci si è orientati quindi sui materiali ceramici refrattari quali: carburo di silicio, grafite, allumina. In questo caso, la scelta è ricaduta sull'allumina anche in ragione della sua composizione chimica che a differenza del carburo di silicio e della grafite, non presenta il rischio di alterare la composizione del bagno di ghisa, spostando temperature notevoli e falsando quindi il senso dell'acquisizione. Anche nella scelta degli ingombri di questi rivestimenti, vi era l'esigenza di mantenere dimensioni ridotte per evitare che l'inserimento di un oggetto estraneo portasse alla modifica delle condizioni di raffreddamento; ad ogni modo non si è potuto nemmeno esagerare nella miniaturizzazione del rivestimento, in quanto si tratta comunque di un componente che viene sottoposto a forti sollecitazioni termiche ed anche a sollecitazioni meccaniche (pressione del bagno di ghisa, leggero flusso di riempimento, variazioni

volumetriche del metallo solidificato). Quindi era necessario individuare un materiale che presentasse un buon compromesso fra conduttività e proprietà resistenziali.
Infine si è valutato anche l'impiego di ***ceramici refrattari a base di ossido di Zirconio***, materiale tipicamente impiegato nella realizzazione di gusci da Investment Casting. In generale, questa tipologia di materiale permette la realizzazione di sonde con caratteristiche resistenziali termo-meccaniche maggiori rispetto ai rivestimenti a base di allumina a scapito però di una maggiore inerzia termica.

3.2.4.2 Metodi di formatura

Una buona parte delle attività è stata dedicata allo studio delle soluzioni per i rivestimenti delle termocoppie e alla relativa realizzazione.
Una delle tipologie di sonde realizzate prevedeva la formatura di ***rivestimenti in materiale ceramico a base di ossido di Zirconio*** (fig. 3.9) La scelta di questo tipo di rivestimento è stata influenzata principalmente dalla possibilità di appoggiarsi ad una tecnologia di formatura ben nota e largamente utilizzata nella pratica fusoria industriale di *Investment Casting*. Infatti la formatura di questi rivestimenti è stata realizzata presso uno stabilimento industriale specializzato nella microfusione e nella realizzazione di gusci per Investment Casting. Il rivestimento è stato gentilmente realizzato presso le fonderie *Microfound s.r.l ,Reggio Emilia* mediante varie fasi di rivestimento per immersione della termocoppia (di tipo K) all'interno del ceramico liquido e infine sottoposto a una fase di rivestimento mediante polveri ceramiche a granulometria più grossa secondo le metodologie standard dell'impianto di produzione.

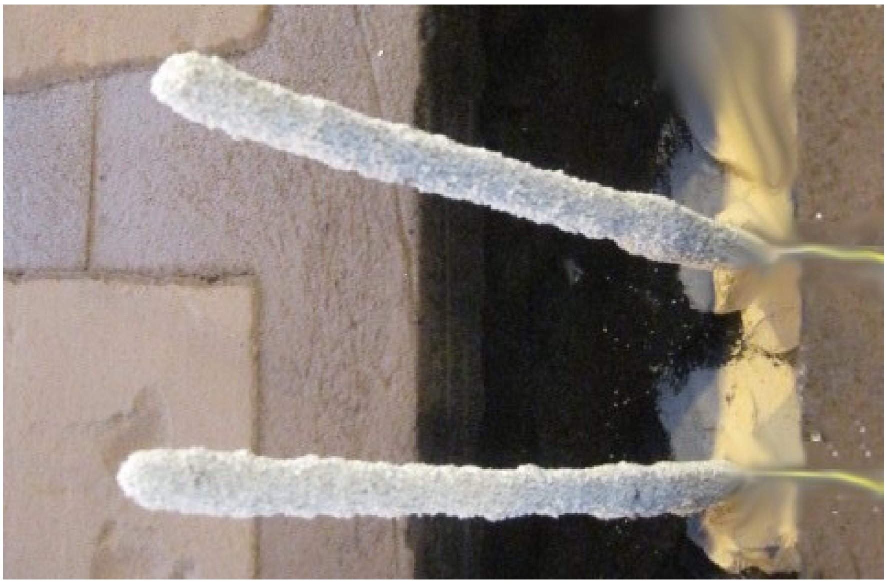


Figura 3.9 - Sonde in ceramico refrattario a base di allumina costituite da tubi preformati e materiale colabile.

Per le modalità di realizzazione tipiche del processo, non è stato possibile ottenere un diametro regolare del rivestimento. Il diametro minimo realizzabile ritenuto necessario per garantire una buona solidità della sonda (per rivestimento di termocoppie di diametro non superiore ai 2mm) è rientrato tra i 10 e 15mm. L'elevata rugosità ottenuta non ha reso necessaria la creazione di riferimenti per il posizionamento nella motta.

Durante una prima fase di studio preliminare ci si è orientati anche su ***rivestimenti costituiti interamente da ceramici colabili*** [b]. La possibilità di impiegare materiali colabili in stampi permetteva un controllo maggiore sulla geometria delle sonde rispetto alla soluzione da Investment Casting. I ceramici colabili sono reperibili commercialmente sotto forma di polveri, le quali, miscelate con la giusta quantità di attivatore, (acqua nel caso dell'allumina) danno luogo a una miscela densa ma con buone caratteristiche di colabilità. Con questi materiali si possono riempire adeguati stampi per ottenere le forme desiderate; il materiale solidifica a temperatura ambiente e può essere trattato per alcune ore a 200° gradi per migliorarne le proprietà

meccaniche. In vista di questa soluzione, si sono progettati e realizzati stampi in materiale plastico per realizzare i rivestimenti in maniera ripetibile. In Figura 3.10 si può vedere il disegno di uno dei primi stampi impiegato per la formatura delle sonde. In seguito si è realizzato anche uno stampo similare, che prevedeva, tramite alcune modifiche, di realizzare l'estremità della sonda in una seconda fase di formatura. In questo modo era possibile ottenere una sonda composta da due materiali refrattari differenti, riservando solo l'estremità a materiali più conduttivi.
Le attività di formatura di questi rivestimenti, portate avanti nei laboratori dell'Università di Bologna, hanno messo in luce alcune problematiche; in particolare le porosità riscontrate hanno compromesso l'integrità strutturale dei rivestimenti, i quali, in definitiva non sono stati ritenuti adeguati per l'applicazione alto resistenziale richiesta.

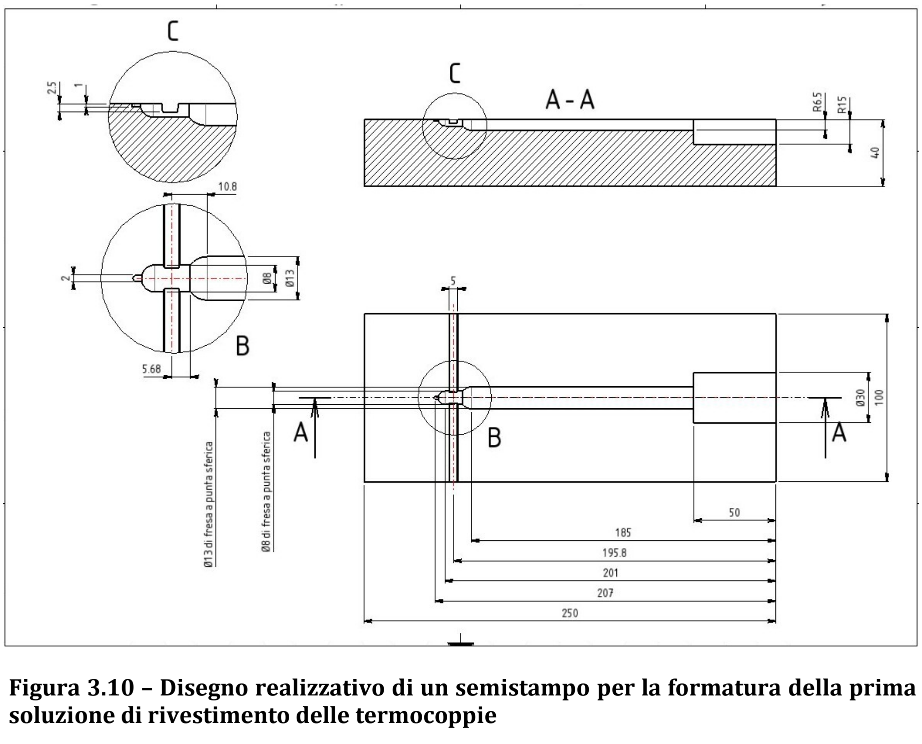


Figura 3.10 – Disegno realizzativo di un semistampo per la formatura della prima soluzione di rivestimento delle termocoppie

Di conseguenza ci si è orientati su rivestimenti costituiti con lo stesso materiale, ma composti, in parte, da componenti commerciali preformati. In particolare, in virtù della disponibilità in diversi formati commerciali del prodotto, si sono impiegati dei ***tubi ceramici in allumina.*** Questi tubi presentano una maggiore integrità strutturale di quella ottenibile con il precedente metodo ed assicurano una maggiore affidabilità nella protezione della termocoppia dal materiale fuso. Si sono scelti tubi chiusi ad una estremità. Le prime sonde realizzate con questi tubi, in quanto preformate, presentavano il vantaggio di poter inserire ed estrarre a piacere la termocoppia all'interno. Una soluzione di questo tipo risultava molto pratica ed allettante dal punto di vista economico, permettendo, dopo l'utilizzo, una facile estrazione della termocoppia con conseguenti possibilità di reimpiego. Questa soluzione implicava però una scarsa accuratezza della misura a causa di problematiche dovute al fatto che la termocoppia non era solidale al rivestimento della sonda. Le cause di questo fenomeno vengono approfondite nel cap. 3.2.3.3 relativo al collaudo delle sonde.
L'impiego di ***tubi ceramici in allumina riempiti con allumina colabile*** si è rivelato la soluzione migliore per la formature di sonde che rispondessero alle esigenze delle attività di misurazioni sperimentali condotte. Il materiale colabile è stato impiegato per riempire la parte interna del tubo di allumina con la duplice funzione di rendere solidale la termocoppia al rivestimento e di eliminare la parte vuota rimanente fra termocoppia e tubo. Infatti, se il rivestimento fosse vuoto, la termocoppia potrebbe perdere il contatto con la parete interna dello stesso, registrando di fatto la temperatura dell'aria all'interno del tubo ed ottenendo quindi una misura falsata. Inoltre, il riempimento del tubo di allumina diminuisce il rischio che la forte pressione esercitata dalla lega porti alla rottura del rivestimento o al suo spostamento per galleggiamento. Infine era necessario creare una battuta di riferimento per posizionare univocamente il tubo in allumina all'interno dello stampo in sabbia dove sarebbe stato alloggiato. I tubi sono stati quindi posizionati in adeguati stampi in plastica di diametro maggiore del tubo stesso con il fine di realizzare una parte cilindrica aggiuntiva che facesse da riferimento nello stampo in sabbia. In seguito

vengono mostrate alcune immagini delle fasi della formatura dei rivestimenti.

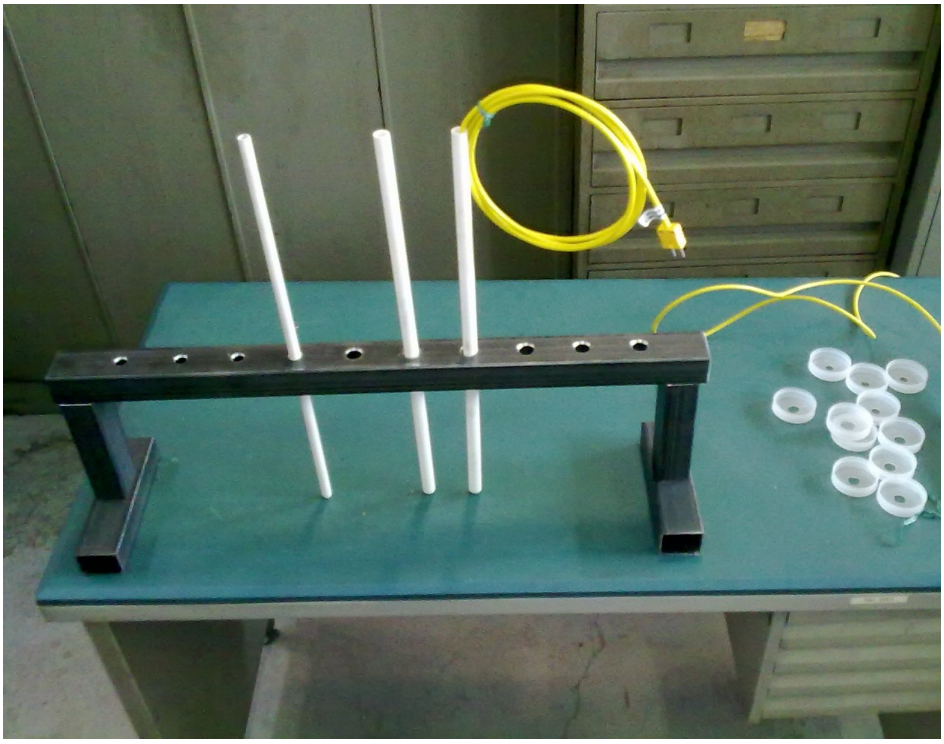


Figura 3.11 - Formatura delle sonde: Tubi di allumina posizionati su supporto in profilati metallici (sinistra) e rivestimento formato (destra)

In Figura 3.11 si può osservare il posizionamento dei tubi di allumina sulla staffa realizzata appositamente per la formatura ed il posizionamento di una termocoppia al loro interno. In basso a destra si vedono le parti inferiori degli stampi in plastica per la formatura del riferimento in ceramico colabile (tappi forati in materiale plastico trasparente) le quali vengono in seguito inserite intorno ad ogni tubo e poste a battuta sulla superficie superiore della staffa. In fig. 3.12 sono visibili anche le parti superiori degli stampi in plastica per il riferimento (tubi in materiale plastico grigio scuro).



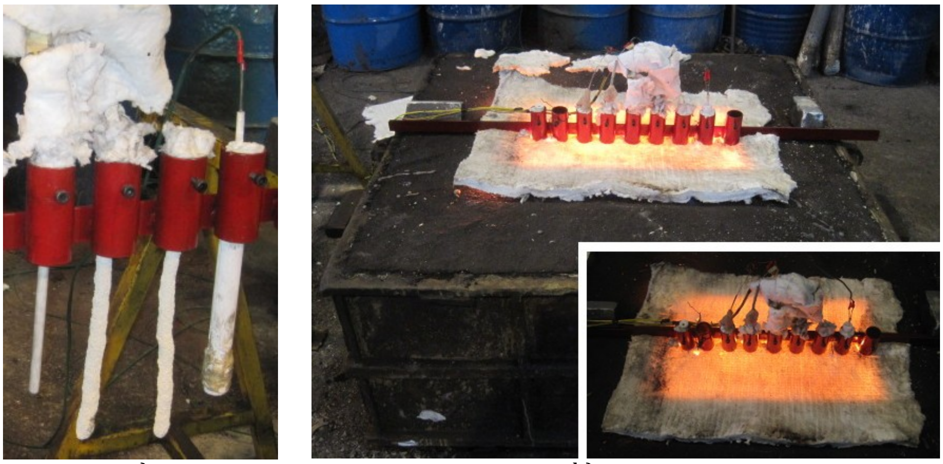
Figura 3.12 - Trattamento di essiccazione in forno ventilato delle sonde in materiale a base di allumina

Effettuato il posizionamento delle diverse parti sul supporto, si effettua il riempimento con materiale ceramico colabile sia dei tubi in allumina che degli stampi in plastica per il riferimento. Dopo la solidificazione, i rivestimenti vengono essiccati ulteriormente in forno ventilato a 50°C per 48 ore.
Si sono prodotti principalmente due formati di sonde in allumina di questa tipologia, rispettivamente di diametro 9 e 12 mm. In realtà, soprattutto in fase di collaudo, sono state realizzate e provate sonde in allumina anche di dimensioni maggiori, fino a diametri di 30mm.

3.2.4.3 Collaudo

In seguito si fa riferimento ad una esperienze di collaudo delle sonde ottenute nella quale si sono messe a confronto diverse tipologie di rivestimento. Durante le attività sono state effettuati molti altri test ma si riporta questo in quanto risulta uno dei più rappresentativi delle diverse tipologie di sonde realizzate.
Si è scelto infatti di misurare le temperature durante il raffreddamento di una lega di ghisa sferoidale colata in un semplice bacino a forma di

parallelepipedo di dimensioni 700x400x400mm, aperto nel lato superiore e realizzato in una semistaffa inferiore standard per formatura in sabbia verde. Le sonde, poste in un supporto di acciaio, sono state semplicemente calate nella lega fusa dopo la colata (fig. 3.13). Le attività di colata sono state effettuate presso le Fonderie Ariotti , nell'ambito di una collaborazione con SACMI Imola



a) b)

Figura 3.13 – Collaudo sonde in materiale ceramico refrattario: a) Sonde posizionate su supporto b) Sonde poste in misurazione delle temperature durante la solidificazione della lega nel bacino di prova.

In figura 3.13a, da sinistra a destra, si possono notare una sonda in allumina di piccolo spessore (∅ 12mm), due sonde in ossido di zirconio ed infine una di allumina di grande spessore (∅ 25mm). Il supporto e i cavi di trasmissione del segnale sono stati protetti mediante materiale isolante (lana di vetro).

Nelle figure 3.14 e 3.15 si riportano le curve di raffreddamento registrate durante la prova delle sonde in questione. Si presentano gli andamenti relativi a sonde in materiale ceramico refrattario a base di zirconio (T1,T2,T3) a base di allumina (T4,T5). In una delle due sonde a base di zirconio, ottenute da procedimenti di investment casting, sono state alloggiate due termocoppie (T2,T3). Le sonde a base di allumina (T4,T5) presentavano due diversi spessori del rivestimento (rispettivamente di diametro 12 e 25 mm) e delle termocoppie all'interno (rispettivamente di diametro 2 e 1 mm).

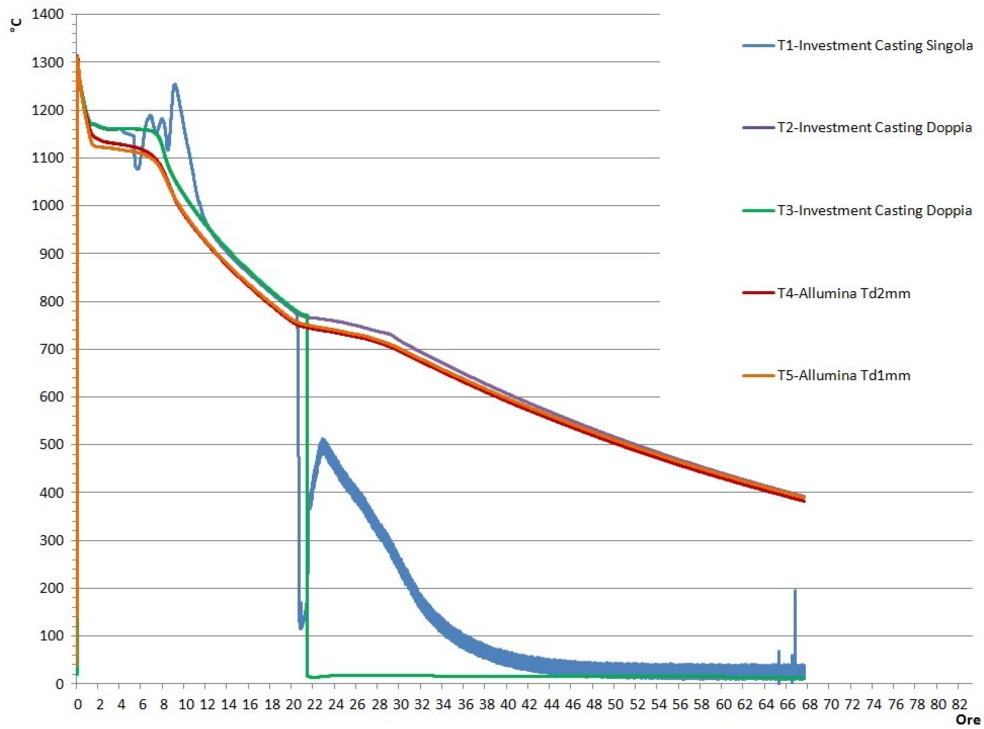


Figura 3.14 – Curve di raffreddamento relativo ai dati acquisiti da alcune delle sonde durante collaudo in getto di grande spessore.

Dall'osservazione dell'andamento globale delle curve di raffreddamento (fig. 3.14) si può notare che i rivestimenti da investment casting sono risultati meno affidabili (T1 e T3 mostrano andamenti chiaramente disturbati dal danneggiamento delle termocoppie). Tuttavia, osservando le curve di raffreddamento in dettaglio nella zona della solidificazione (fig. 3.15), si nota come le misure derivanti dalle sonde ottenute per investment casting siano molto più dettagliate ed accurate. Infatti, per queste ultime, si individua nettamente una fase di sottoraffreddamento della lega , seguita da una recalescenza e da un piano orizzontale ben definito ad una temperatura di circa 1160°, tipica di una trasformazione eutettica stabile che ci si può aspettare in un getto di grandi dimensioni.

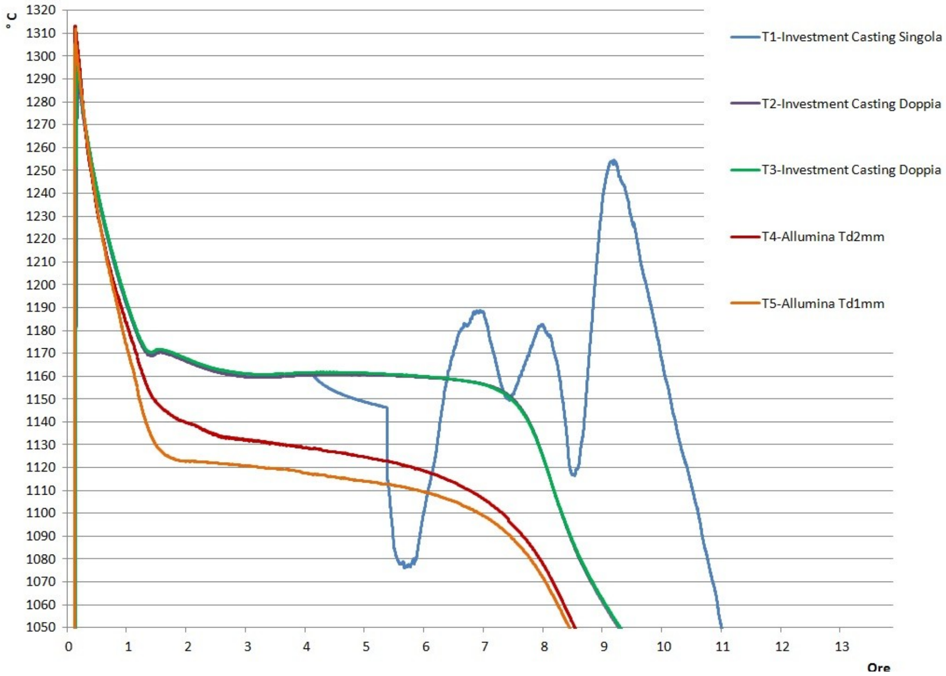


Figura 3.15 – Curve di raffreddamento relative ai dati acquisiti da diverse tipologie di sonde durante collaudo in getto di grande spessore. Dettaglio sulla solidificazione.

Al contrario i rivestimenti in allumina testati in questa esperienza, presentano in generale una protezione più affidabile, giungendo a fine misurazione, ma risultano molto meno accurate. In generale sembrano misurare temperature di circa 30 °C più basse di quelle reali e molto meno dettagliate, senza permettere la distinzione di sottoraffreddamenti né di veri e propri piani eutettici. Occorre puntualizzare che le sonde in allumina utilizzate erano ancora a un livello iniziale di sviluppo e ricorrevano ancora alla soluzione con intercapedine fra rivestimento e termocoppia. La misura risulta non affidabile in quanto la termocoppia, non essendo fissata, tende a perdere il contatto con la parete interna del rivestimento di allumina registrando di fatto la temperatura dell'aria all'interno del tubo.

Proprio queste considerazioni hanno portato alla soluzione di formatura che prevede l'impiego di materiale colabile per riempire la parte interna del tubo di allumina, con la duplice funzione di rendere solidale la termocoppia al rivestimento e di eliminare l'aria all'interno

dello stesso. Questa tipologia di sonda è stata largamente testata ed impiegata con successo nell’attività sperimentale presentata nel capitolo 4.

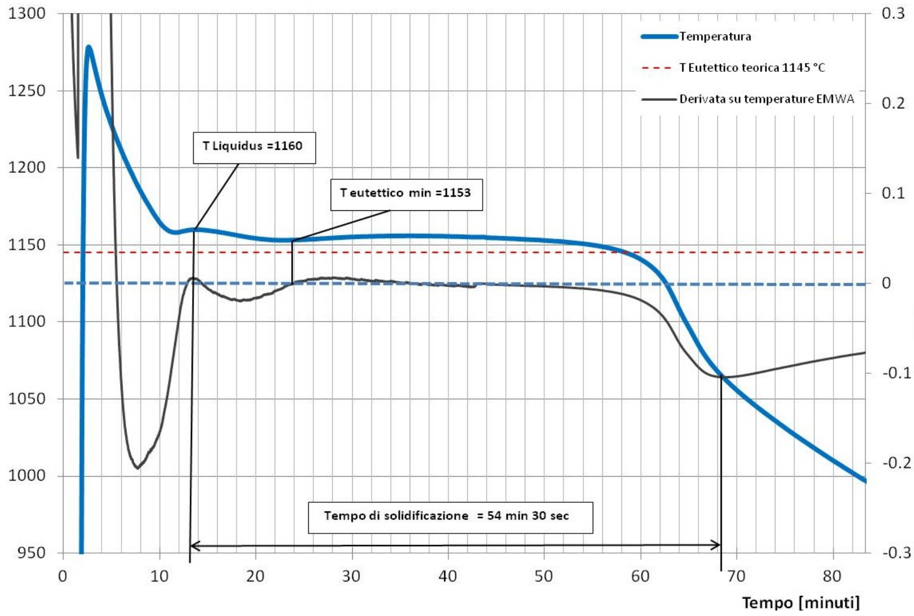


Figura 3.16 – Misure di temperatura ed analisi termica tramite sonde all’interno di getto in ghisa sferoidale di lato 180mm. Rivestimento sonde costituito da tubo di allumina riempito di allumina colabile

In figura 3.16 si riporta un esempio di analisi termica su un componente ghisa sferoidale effettuata con rivestimento costituito da tubo di allumina riempito di allumina colabile. Le dimensioni del componente, anche se inferiori, sono comparabili a quelle del parallelepipedo del collaudo in figura . Per ulteriori valutazioni sulle misurazioni effettuate con questa tipologia di sonda si rimanda al capitolo 4.

3.3 STRUMENTI E METODI DI ANALISI METALLOGRAFICA

Le esperienze sperimentali effettuate si pongono fra gli obiettivi principali la valutazione dell'effetto di alcuni parametri di processo sulle microstrutture, con il fine di ottenere poi una validazione e taratura degli strumenti di simulazione micro strutturale. Di conseguenza, è risultato indispensabile l'impiego di strumenti di analisi metallografica, atti alla misura delle caratteristiche delle microstrutture finali dei getti ottenuti.
In tutte le attività sperimentali effettuate si è dovuto raggiungere un compromesso fra numerosità dei dati e costi di misurazione. In questa ottica, la scelta dei punti o dei profili di misurazione è risultata fondamentale, alla ricerca delle zone del getto più significative, cioè quelle maggiormente interessate da variazioni delle microstrutture, a loro volta dovute alla variazione dei parametri di processo. In questo caso, gli strumenti di simulazione di colata, sono risultati molto utili per effettuare scelte oculate. Infatti, anche tramite semplici simulazioni del solo campo termico preventive, è stato possibile valutare le zone a maggior variazione dei parametri di processo come ad esempio tempi di solidificazione o velocità di raffreddamento eutettiche o eutettoidiche.

Le analisi microstrutturali sono state effettuate tutte su campioni di materiale estratto dal getto e sottoposti a preparazione metallografica comprendente:

- Taglio e ridimensionamento provini
- Inglobamento in resina (eventuale)
- Spianatura e pre-levigatura meccanica con carte abrasive
- Lucidatura meccanica
- Attacco chimico (eventuale)

Si ottiene una superficie che rappresenta una sezione piana osservabile delle microstrutture del materiale. Si è fatto uso di microscopi ottici che hanno permesso l'osservazione ingrandita delle sezioni dei campioni

ottenuti. Una volta ottenute le immagini relative alle microstrutture, si possono ottenere misure dei parametri microstrutturali impiegando tecniche manuali dirette, basate sul confronto con immagini standard, oppure software di analisi dell'immagine.

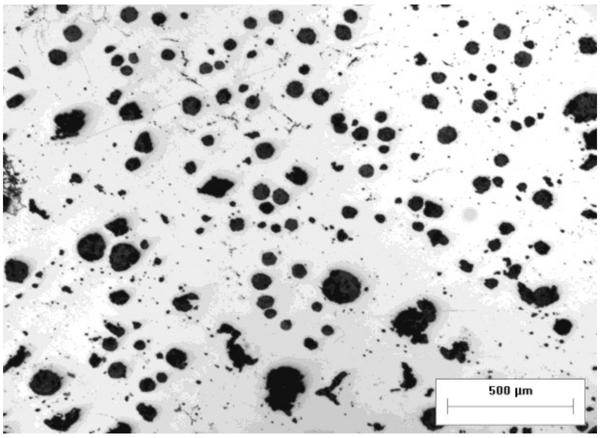
Nel caso di ghise sferoidali, le principali caratteristiche microstrutturali misurabili con questi metodi sono:

- Frazioni percentuali di grafite, ferrite, perlite [%]
- Numero di noduli di grafite per unità di area [$1/mm^2$]
- Raggio medio dei noduli di grafite [mm]
- Nodularità

Per i dettagli della pratica di analisi metallografica su campioni di ghisa sferoidale si fa riferimento alle norme UNI e ASTM generali per la determinazione delle dimensioni dei grani [99] ed a quelle specifiche per ghise ed acciai [100-103]. In generale, come si può vedere in fig. 3.17.a), dopo la fase di lucidatura meccanica si ottengono provini in cui la fase grafitica nera è ben distinta dalla restante matrice metallica. Si procede quindi con la valutazione di numero, dimensione e forma dei noduli di grafite, nonché della frazione di grafite, secondo i metodi proposti dalla normativa. Una volta effettuate le valutazioni sulla fase grafitica è possibile procedere con quelle sulla composizione della matrice metallica. Si effettua quindi un attacco chimico del campione, solitamente al Nital (tab. 3.3), che permette di evidenziare con colorazioni differenti le diverse fasi della matrice. In figura 3.17 si distingue nettamente la fase ferritica (chiara), misurabile direttamente attraverso la semplice valutazione dell'area corrispondente alle zone chiare. Poiché dopo attacco chimico la colorazione della fase perlitica (grigio/marrone scuro) non è nettamente distinguibile da quella della grafite, si procede con la misura indiretta della fase perlitica attraverso la sottrazione dall'area totale delle frazioni delle fasi misurate:

$$f_{perlite} = 1 - f_{ferrite} - f_{grafite} \qquad (61)$$

a)



b)

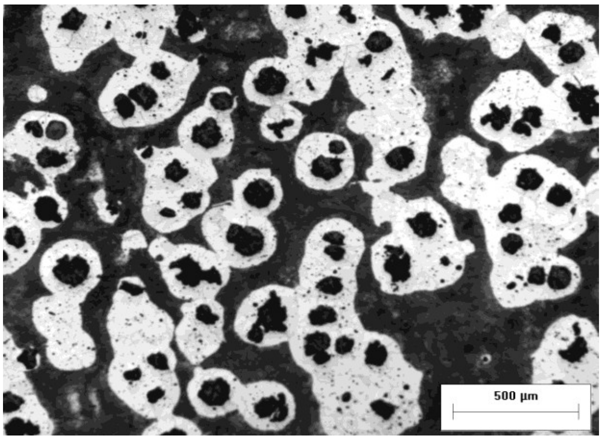
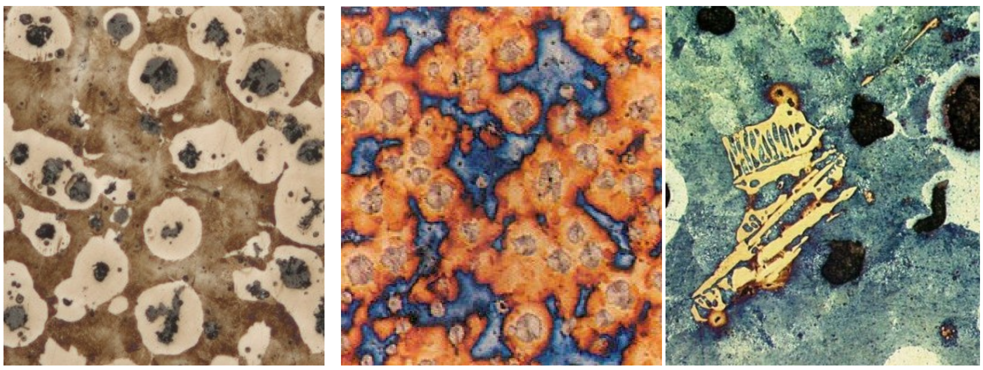


Figura 3.17 – Micrografie ad ingrandimento 25x su campioni di ghisa sferoidale ottenuti tramite attrezzatura a moduli termici differenziati. a) Micrografia dopo lucidatura meccanica: misurazione di percentuale di grafite, numero di noduli, raggio grafitico, b) Micrografia dopo attacco chimico Nital: misurazione di percentuali di fase ferritica e perlitica

Inoltre esistono diversi tipi di attacchi chimici ed elettrochimici del campione che permettono la valutazione di molte altre caratteristiche tipiche delle microstrutture di ghise sferoidali, come l'orientamento dei grani oppure l'individuazione di strutture dendritiche, di cementite primaria o di altri composti indesiderati. In tabella 3.3 si riporta un prospetto schematico di alcune tipologie di attacchi impiegabili per ghise e materiali ferrosi in generale [104-105]. In figura 3.18 si riportano alcuni esempi di immagini ottenute dall'osservazione a microscopio ottico di campioni metallografici trattati con alcuni dei reattivi chimici presentati.

Tabella 3.3 – Denominazione, composizione e modalità d'uso di alcuni reattivi chimici per l'attacco di superfici metalliche lucidate di campioni di ghisa sferoidale [104-105]

Denominazione	**Composizione chimica**	**Preparazione e modalità d'uso**
Nital 2	*2 cm^3 HNO_3,* *98 cm^3 C_2H_5OH (alcol etilico)*	*D'uso generale per leghe ferrose.*
Picral 4	*4 g ac. picrico,* *96 cm^3 C_2H_5OH (etanolo).*	*Attacca la martensite e le strutture sferoidizzate. Adatto per ghise ad eccezione di quelle ferritiche.*
Picrato di sodio (alcalino)	*2 g ac. picrico,* *25 g NaOH* *100 cm_3 H_2O.*	*Valido per distinguere la ferrite (non attaccata), dalla cementite. Sciogliere la soda in acqua,poi aggiungere l'ac. picrico. Si usa a caldo*
Cloruro rameico (Kalling)	*100 cm_3 HCl, 5 g $CuCl_2$,* *100 cm_3 etanolo,* *100 cm_3 H_2O.*	*colora la ferrite e lascia inalterata cementite ed austenite*
Klemm I	*50 ml $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$* *1 g $K_2S_2O_5$*	*Colora grafite, ferrite e perlite*
Beraha CdS	*240 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$* *30 g $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$* *20–25 g $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$* *100 ml H_2O*	*Evidenzia principalmente la cementite oltre alle altre fasi. Si usa a freddo*
Klemm I - Beraha	*Rapporto 10/3*	*Evidenzia l'orientamento del grano ferritico, oltre alle fasi di ferrite, perlite, grafite.*



a) b) c)

Figura 3.18 – Esempi di micrografie effettuate dopo diversi tipi di attacchi chimici su campioni di ghisa sferoidale [105]. a) Nital b) Klemm I c) Beraha CdS

3.3.1 Cenni di stereologia

I dati relativi a microstrutture misurate su due dimensioni devono risultare confrontabili con i dati derivanti dai modelli di previsione micro strutturale i quali lavorano su domini tridimensionali. In questo caso si entra nel campo della ***stereologia*** definita come un insieme di regole matematiche che mettono in relazione parametri che descrivono strutture tridimensionali con misure di bi-dimensionali ottenute su sezioni delle strutture in esame [106-107].

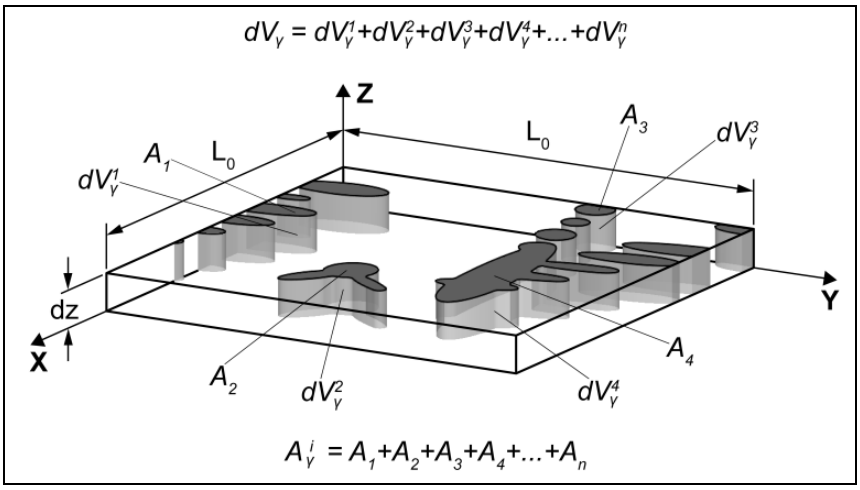


Figura 3.19 - Schematizzazione di una sezione di una generica microstruttura e variabili stereologiche

Facendo riferimento ad una sezione di una generica microstruttura (fig. 3.19), la misura di una *generica fase* f_γ , evidenziata tramite le tecniche metallografiche precedentemente esposte, si esprime secondo la seguente relazione:

$$f_{\gamma_dz} = \frac{V_\gamma}{V_0} = \frac{A(z) \cdot dz}{L_0^2 \cdot dz} \qquad (62)$$

Dove:

- $A(z)$ *è l'area della generica fase nella sezione considerata*
- V_γ *è il volume della generica fase*
- V_0 *è il volume del dominio tridimensionale cosiderato*
- *dz è lo spessore della sezione*

Sommando i contributi relativi a diverse sezioni dello stesso dominio tridimensionale si ottiene un valore accurato della frazione di fase oggetto di misura. Se le dimensioni della sezione presa in considerazione risultano sufficientemente maggiori delle dimensioni caratteristiche delle strutture prese in esame, anche i dati derivanti da una singola sezione possono risultare rappresentativi.

Per la ghisa sferoidale, fra i parametri microstrutturali di maggiore interesse vi sono il numero e le dimensioni dei noduli di grafite. Per quanto riguarda la misurazione delle dimensioni medie dei noduli di grafite (solitamente espressa come area media ma comunque riconducibile al raggio medio), è necessario sottolineare che la misurazione bidimensionale presenta una sottostima intrinseca del valore reale tridimensionale. Infatti la sezione sulla quale si effettua la misura su una distribuzione casuale di solidi sferici e non interseca tutti gli elementi sulla mezzeria. Ne deriva una inevitabile sottostima della misura del raggio grafitico. Per quanto riguarda invece il numero dei noduli di grafite, nell'analisi ottica di una sezione piana, si può definire il *numero medio di noduli* N_p *per unità di area* (***cell count***) secondo la relazione [108]:

$$N_p = \frac{N_i + 0.5N_e + 1}{f_g} \tag{63}$$

Dove:

- N_i *è il numero di noduli nell'area analizzata*
- N_e *è il numero di noduli parzialmente nell'area analizzata*
- f_g *è la frazione di grafite*

Nella ghisa sferoidale i noduli di grafite sono caratterizzati da un distribuzione di Raleigh [109], quindi il *numero di noduli per unità di volume* N può essere ottenuto dalla conversione del valore planare N_p secondo l'***equazione di Wiencek*** [110,111]:

$$N = \sqrt{\frac{{N_p}^3}{f_g}} \tag{64}$$

CAPITOLO 4 – MODELLAZIONE MICROSTRUTTURALE IN PROCESSI DI COLATA CON DIFFERENTI MODULI TERMICI

In questo capitolo si presentano le attività relative alla validazione e calibratura di strumenti di modellazione di processo ed di previsione delle microstrutture di ghise sferoidali effettuati con una attrezzatura di colata sperimentale a moduli termici differenziati.
Si è definita ed impiegata una attrezzatura sperimentale di colata, costituita da strutture cubiche di diverso modulo termico, volta alla valutazione dell'influenza sulla microstruttura dei parametri di processo in un ampia gamma di velocità di raffreddamento. In particolare si è voluto ampliare il campo di studio ai grandi spessori (fino a 200mm) per verificare la validità degli strumenti di simulazione noti e di alcune delle costanti sperimentali impiegati nei modelli di previsione numerica.
Le temperature sono state registrate direttamente nel centro di ogni struttura cubica del getto mediante termocoppie rivestite con materiali ceramici. Sono stati estratti campioni metallografici da ogni cubo per valutare il gradiente di variazione delle microstrutture attraverso l'intero spessore dei getti in termini di: numero di noduli, raggio grafitico, e frazioni di grafite, ferrite e perlite.
Le colate sperimentali sono state studiate per mezzo di simulazione numerica di processo. Le simulazioni termiche sono state effettuate mediante strumenti commerciali in grado di effettuare il calcolo dell'evoluzione delle microstrutture durante il processo. Questi strumenti implementano database dinamici per il calcolo delle caratteristiche termodinamiche in funzione delle condizioni locali di solidificazione. Attraverso il confronto con temperature registrate, è stato possibile raggiungere un alto livello di accuratezza nella previsione delle curve di raffreddamento in ogni punto del getto, dati fondamentali per la previsione delle microstrutture. Le microstrutture

previste trovano infatti riscontro in quelle misurate, permettendo, attraverso l'impiego di correlazioni sperimentali, anche la stima delle proprietà meccaniche locali del getto.

4.1 STRUMENTI E METODI DI INDAGINE

4.1.1 Attrezzatura di colata

L'attrezzatura di colata è stata progettata per ottenere differenti condizioni di solidificazione e quindi differenti microstrutture e proprietà meccaniche della ghisa. Sono state realizzate placche modello per la classica formatura di stampi in terra verde. La morfologia dell'attrezzatura che si ottiene dopo la formatura è riportata in figura 4.1 ed è costituita da un bacino e canali di colata opportunamente dimensionati atti al riempimento di sette parti di forma cubica.

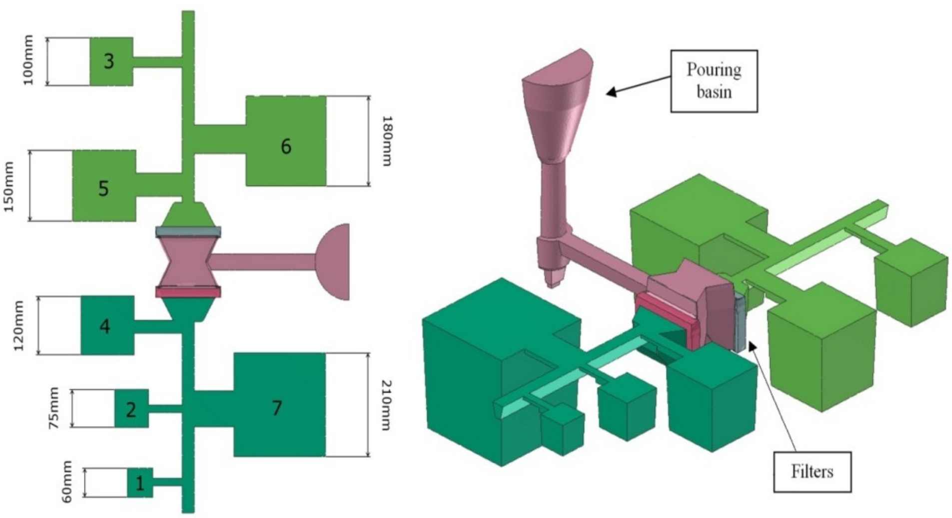


Figura 4.1 – Schema dell'attrezzatura sperimentale di colata a moduli termici differenziati e numerazione di riferimento dei cubi.

Le strutture cubiche vengono formate nella parte inferiore dello stampo; questo fatto può causare fenomeni di turbolenza in fase di riempimento a causa della caduta della lega sul fondo dei cubi più

grandi. D'altra parte questa soluzione costruttiva risulta semplice ed economica. Inoltre, per assicurare un riempimento più omogeneo è stato previsto l'inserimento di due filtri prima della ramificazione dei due canali principali.
I cubi presentano lati di dimensioni 60,75,100,120,150,180 e 210 mm. Ad ogni cubo è stata assegnata una denominazione numerica da 1 a 7 con ordine progressivo crescente dal più piccolo al più grande. Questa varietà di dimensioni, e quindi di moduli termici, permette lo studio di una ampia gamma di velocità di raffreddamento. In tabella 4.1 sono riportate dimensioni e rispettivi moduli termici dei cubi dell'attrezzatura. Si definisce ***Modulo termico M*** di un componente ottenuto per fusione il rapporto fra il volume V della parte e le sue superfici S di scambio termico.

Tabella 4.1 – Denominazione, dimensione e rispettivi moduli termici dei cubi dell'attrezzatura sperimentale di colata

Numerazione Cubo	Lato l [mm]	Modulo termico M [cm]
1	60	1
2	75	1.25
3	100	1.67
4	120	2
5	150	2.5
6	180	3
7	210	3.5

Per un cubo di *lato l* che scambia calore attraverso tutte le sue superfici, il modulo termico è calcolabile secondo la formula semplificata:

$$M_{cubo} = \frac{V}{S} = \frac{l^3}{6l^2} = \frac{1}{6}l \qquad (65)$$

Questa formula non tiene conto degli angoli di sformo dei cubi né della porzione di superficie del cubo di attacco al sistema di colata. L'approssimazione introdotta si è ritenuta poco influente e quindi accettabile ai fini dello studio. Il modulo termico, può essere impiegato in prima approssimazione per stimare i tempi di solidificazione dei

cubi attraverso la ***regola di Chvorinov:*** $T = CM^n$ (66) dove T è il tempo di solidificazione, C è una costante che dipende dal tipo di lega e dai parametri di processo, ed n una costante solitamente compresa fra 1,5 e 2.

4.1.2 Strumenti di misura ed analisi delle temperature

L'attrezzatura di colata sviluppata presenta la duplice funzione di diversificare le condizioni di raffreddamento e di permetterne il monitoraggio costante. Quindi è stato sviluppato un sistema in grado di registrare le temperature direttamente all'interno del getto per mezzo di termocoppie rivestite con materiali refrattari in grado di resistere a lungo tempo alle temperature che caratterizzano i processi di solidificazione della ghisa. Si sono scelte termocoppie di tipo K(Chromel/Alumel) rivestite con tubi di allumina preformati ed a loro volta riempiti con allumina colabile. Questo materiale è stato scelto in base alla sue proprietà di resistenza, conduttività termica e stabilità chimica ad elevate temperature. La scelta del materiale e della soluzione realizzativa è stata effettuata dopo una fase di prova e collaudo ampliamente trattata nel cap. 3.2.4. Per maggiori dettagli sui metodi di formatura dei rivestimenti delle termocoppie si rimanda al paragrafo. 3.2.4.2. Sono stati impiegati due diversi formati di sonde, uno di diametro minore (9mm) per avere una minore inerzia termica e permettere una misura più accurata di temperatura nelle zone a solidificazione più rapida (cubi 1,2,3) ed uno di diametro maggiore (12mm) per ottenere maggiore resistenza nelle zone più massive (cubi 4,5,6,7). In figura 4.2 è riportata una fotografia delle sonde impiegate. In figura 4.3 si riporta una rappresentazione schematica delle dimensioni dei rivestimenti nei due diversi formati.



Figura 4.2 – Sonde per la misura di temperatura in ceramico refrattario a base di allumina costituite da tubi preformati e materiale colabile nei due differenti formati.

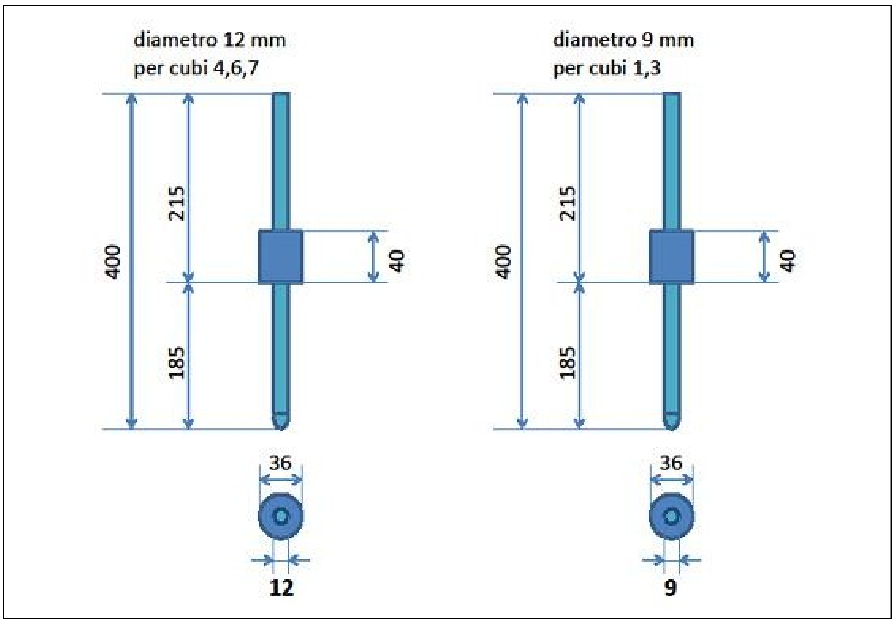
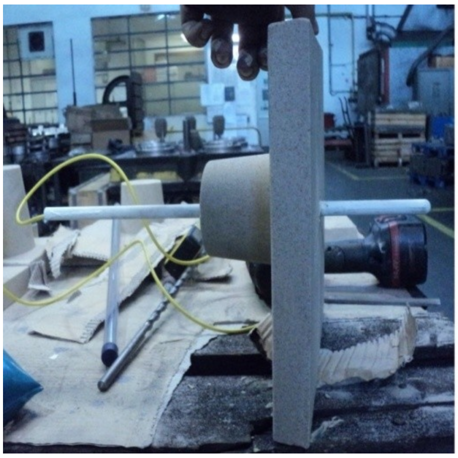
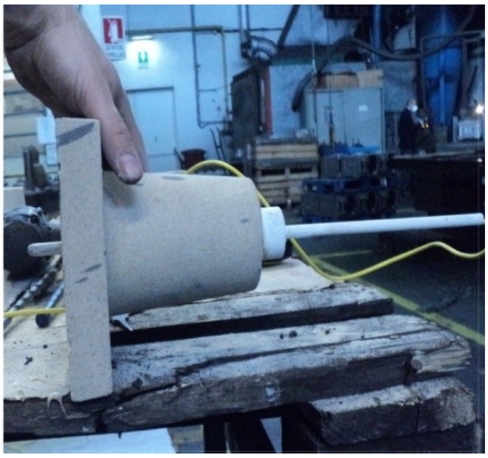


Figura 4.2 - Schema e dimensioni dei rivestimenti in ceramico refrattario a base di allumina costituite da tubi preformati e materiale colabile in due formati differenti.

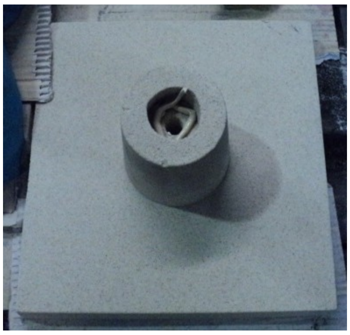
Le sonde sono state posizionate verticalmente per mezzo di tasselli in sabbia opportunamente formati per l'alloggiamento delle stesse (fig. 4.4). La regolazione della profondità a cui viene posta l'estremità della sonda, corrispondente al punto di misura della termocoppia che deve raggiungere il centro dei diversi cubi, è stato ottenuto mettendo a battuta la parte cilindrica di diametro 36mm della sonda con una superficie di riferimento ottenuta nei tasselli in sabbia.



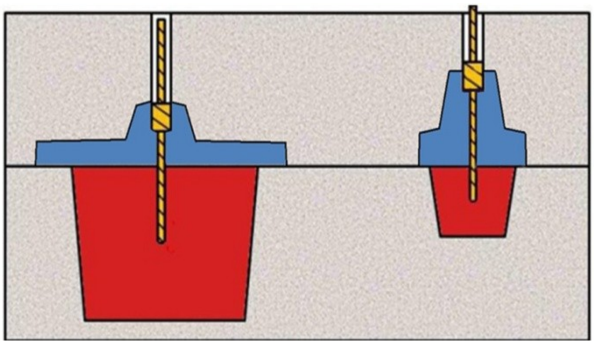
a)



b)



c)



d)

Figura 4.3 – Tasselli in sabbia per il posizionamento delle termocoppie rivestite nell'attrezzatura di colata. a,b) Tasselli di diverso formato per il posizionamento a diverse profondità rispetto al piano di sformo. c) Dettaglio sulla superficie di appoggio per il riferimento della sonda. d) Schema del posizionamento di tasselli e sonde di acquisizione termica nell'attrezzatura di colata.

Le termocoppie sono state connesse tramite cavi compensati ad un strumento di acquisizione del segnale *AGILENT 34970 Data Acquisition/Data Logger Switch Unit* a sua volta connesso ad un calcolatore portatile per la registrazione dei dati (fig. 4.5). L'analisi termica delle curve di raffreddamento ottenute è stata effettuata post-processo secondo le metodologie illustrate nei capitoli 3.2.3 e 3.2.4, implementando in fogli di calcolo Excel metodi numerici di "pulizia" del segnale di temperatura e di calcolo ed analisi della sua derivata nel tempo.



Figura 4.4 - Catena di acquisizione delle temperature composta da termocoppie rivestite, cavi compensati per il trasporto del segnale all'esterno dello stampo, acquisitore AGILENT 34970 e calcolatore portatile.

La misurazione diretta delle temperature all'interno del getto ha permesso:

- La definizione accurata delle condizioni di solidificazione e raffreddamento nelle diverse parti del getto.
- La misura delle temperature caratteristiche e della durata delle trasformazioni eutettiche ed eutettoidiche.
- L'impostazione nelle simulazioni numeriche degli adeguati parametri di processo e condizioni al contorno.

Inoltre si è impiegato anche lo strumento di analisi termica commerciale ITACA v.7, ProService. Questo strumento, del tipo descritto nel cap 3.2.1, prevede di colare una piccola quantità di lega in un crogiolo standard in sabbia, poco prima della colata nell'attrezzatura sperimentale. L'analisi dei dati di temperatura forniti dalla termocoppia posta nel crogiolo viene effettuata dal software commerciale ITACA. L'analisi termica fornita da questo strumento, già tarato nell'ambito dei principali processi di colata industriali, fornisce

un utile parametro di confronto per i dati derivanti dai sistemi auto costruiti di monitoraggio ed analisi delle temperature.

4.1.3 Colate sperimentali

Durante le attività sono state effettuate svariate colate sperimentali, molte delle quali hanno avuto la funzione di valutare il corretto funzionamento dell'attrezzatura di colata e dei sistemi di acquisizione termica sviluppati. Le attività di colata sono state effettuate presso le fonderie SCM, Rimini, dotate di impianto automatizzato di formatura in terra verde. In seguito si farà riferimento alla colata sperimentale che ha dato i migliori risultati in termini di esecuzione della prova e di registrazione dei dati.
Durante l'esperienza di colata di riferimento si sono formate ed impiegate tre attrezzature di colata in sabbia verde con la stessa geometria e si sono quindi prodotti tre getti in ghisa sferoidale a moduli termici differenziati. Due attrezzature di colata sono state dotate di termocoppie per il monitoraggio delle temperature. La terza attrezzatura non è stata dotata di termocoppie all'interno del getto in modo da assicurare l'estrazione di campioni per provini di caratterizzazione meccanica e metallurgica esenti da eventuali residui di rivestimenti delle termocoppie.



Figura 4.5 – Esperienza di colata sperimentale con attrezzatura a moduli termici differenziati e monitoraggio delle temperature presso fonderie SCM, Rimini.

Durante la prova sono stati monitorati costantemente parametri di processo quali la temperatura del bagno in siviera, modalità dei trattamenti di inoculazione e sferoidizzazione, nonché modalità e velocità di riempimento delle forme. Questi dati risultano di fondamentale importanza per la corretta impostazione della simulazione di colata.

La composizione chimica della lega è stata valutata attraverso quantometro in diverse fasi del processo: prima del trattamento di sferoidizzazione al magnesio, prima del riempimento della prima staffa e prima del riempimento dell'ultima staffa. Le composizioni chimiche del bagno misurate durante l'esperienza sperimentale presa a riferimento sono riportate nella tabella 4.2.

Tabella 4.2 – Misurazioni effettuate tramite quantometro della composizione chimica (wt%) del bagno di ghisa sferoidale nelle diverse fasi di processo dell'esperienza di colata di riferimento.

	Pre-trattamento al magnesio	Colata prima staffa	Colata ultima staffa
C	3.82	3.72	3.78
Si	1.88	2.19	2.21
Mn	0.191	0.197	0.196
P	0.021	0.02	0.025
S	0.002	0.001	0
Ni	0.032	0.031	0.031
Cr	0.057	0.058	0.059
Cu	0.065	0.066	0.064
Mo	0.001	0.002	0.001
Mg	0.001	0.048	0.046
Sn	0.023	0.021	0.022
Ti	0.035	0.035	0.036
Pb	0.007	0.007	0.006
Al	0.016	0.017	0.019

Il contenuto di magnesio non mostra differenze significative fra il riempimento della prima e dell'ultima staffa, permettendo di affermare che il tempo che intercorreva fra le colate non ha permesso che si verificassero fenomeni significativi di evanescenza del magnesio.

L'acquisizione delle temperature all'interno dei getti è stata portata avanti fino al destaffaggio degli stessi, effettuato dopo circa 35 ore dal riempimento.

4.1.4 Analisi metallografica

L'attrezzatura sperimentali a moduli termici differenziati è stata concepita per ottenere una diversificazione delle condizioni di raffreddamento della lega nelle diverse parti del getto ed una conseguente diversificazione delle microstrutture ottenibili. Le condizioni di raffreddamento variano nettamente non solo da cubo a cubo, ma anche all'interno di ognuno di essi. Infatti, fra le parti centrali e quelle periferiche di ogni cubo il forte gradiente di velocità di raffreddamento porta a differenti entità di nucleazione e crescita degli sferoidi. Le dimensioni finali degli sferoidi, insieme alla velocità di raffreddamento durante la trasformazione eutettoidica, sono uno dei parametri primari che influenza il contenuto finale di ferrite e perlite di una ghisa sferoidale, determinando quindi diverse proprietà meccaniche.

Una campagna di analisi metallografica del materiale colato risulta necessaria per valutare l'effettiva entità dei gradienti di microstruttura e per fornire dati per la validazione e calibrazione degli strumenti di simulazione numerica. In primo luogo è stato necessario individuare i profili più rappresentativi per l'indagine, cioè quelli che evidenziassero un maggior gradiente di caratteristiche microstrutturali. Da ogni cubo sono stati estratti tre profili di materiale per l'analisi metallografica. In figura 4.7 sono visibili i tre profili valutati, uno verticale, uno orizzontale ed uno diagonale.

Da una prima analisi del materiale estratto si è individuato in quello diagonale (linea tratteggiata in fig. 4.8), che va da centro cubo fino ad uno dei vertici inferiori, il profilo più rappresentativo della variazione di microstrutture all'interno di ogni singolo cubo.



Figura 4.7 Esempio di estrazione di profili di materiale per l'analisi metallografica

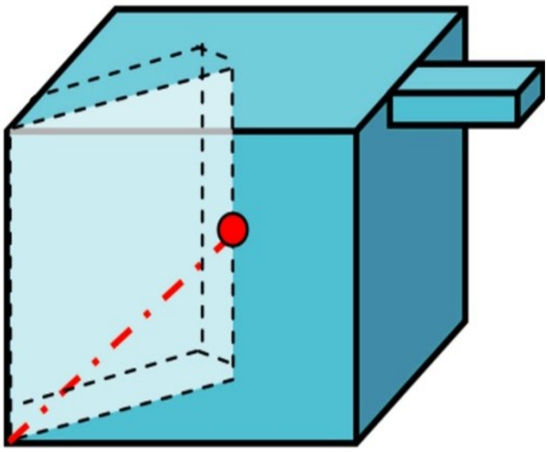


Figura 4.8 – Schema del profilo scelto per l'analisi metallografica del materiale colato di ogni cubo ed il confronto con i dati di previsione numerica delle microstrutture

I campioni metallografici sono stati preparati ed analizzati dal personale del laboratorio dell'ex dipartimento SMETEC di Metallurgia dell'Università di Bologna secondo le modalità standard riportate nel capitolo 3.3. Attraverso l'osservazione e fotografia a microscopio ottico si sono ottenute immagini della microstruttura per diversi punti,

distanziati di 5mm l'uno dall'altro lungo il profilo diagonale. Ogni dato è stato ottenuto mediando i dati relativi a quattro micrografie nell'intorno del punto in analisi secondo lo schema riportato in figura 4.9. Le immagini ottenute sono state analizzate attraverso un software di analisi digitale dell'immagine.

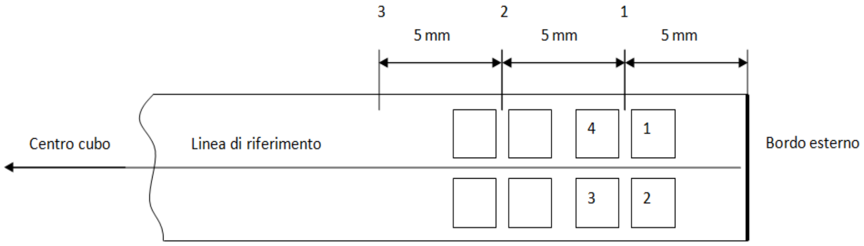


Figura 4.9 – Schema delle aree soggetto di analisi al microscopio ottico per l'estrazione dei dati di caratteristiche microstrutturali nei profili analizzati

In accordo con le normative ISO 945 e ISO 16112, dopo la fase di spianatura e levigatura meccanica con carte abrasive, si sono effettuate analisi metallografiche dei campioni per valutare le informazioni relative alla fase grafitica. In seguito, in accordo con la normativa ASTM E883 [115], si è effettuato un attacco dei campioni con reattivo chimico Nital2 col fine di valutare le caratteristiche microstrutturali della matrice metallica. Si sono ottenuti dati relativi alle seguenti proprietà microstrutturali:

- Frazione percentuale di grafite G [%]
- Densità di noduli di grafite NC [1/mm^2]
- Area media dei noduli di grafite NA [μm^2]
- Frazione percentuale di ferrite F [%]
- Frazione percentuale di perlite P [%]
- Nodularità N [%]

Per quanto riguarda le caratteristiche del software di simulazione di colata e previsione delle microstrutture impiegato (ProCast, EsiGroup), si rimanda al capitolo 2.5.

4.2 RISULTATI DELLE MISURAZIONI SPERIMENTALI

4.2.1 Curve di raffreddamento ed analisi termica

L'andamento delle temperature acquisite in cinque punti di misurazione a centro dei cubi è riportato in figura 4.10. Le temperature sono state registrate fino al momento di destaffaggio dei getti, effettuato dopo circa 35 ore dalla colata, ad una temperatura massima del getto inferiore ai 200°C. Le temperature, molto diversificate nei diversi moduli termici, tendono ad uniformarsi con il procedere del raffreddamento del getto.

In figura 4.11 si riporta l'andamento delle temperature durante le prime 7 ore del processo. Le zone a temperatura circa costante corrispondono alle fasi di rilascio di calore latente associate alla fase di solidificazione eutettica ed alla trasformazione eutettoidica in fase solida. Le temperature a cui avvengono queste trasformazioni sono coerenti con quelle del diagramma ferro-carbonio stabile teorico (1152°C eutettico, 738°C eutettettoide). Ad ogni cubo sono associate pendenze delle curve diverse, corrispondenti a differenti velocità di raffreddamento. Per ciascuna curva si può osservare come le velocità di raffreddamento, diminuiscano costantemente, differenziandosi in maniera netta fra la fase eutettica ed eutettoidica. Dopo 7 ore si conclude la trasformazione eutettoidica anche nel cubo di maggiori dimensioni e si raggiungono le microstrutture finali del getto, le quali saranno diversificate in funzione delle diverse condizioni di raffreddamento imposte alle diverse parti del getto.

In figura 4.12 si riporta il dettaglio delle curve di raffreddamento durante le fasi di solidificazione, che hanno luogo in tempi nettamente differenti, da inferiori ai 10 minuti per il cubo più piccolo a quasi un'ora e mezza per il cubo più grande. Si distinguono fenomeni di prima nucleazione corrispondenti al primo cambio di pendenza, fenomeni di sottoraffreddamento (molto marcati in corrispondenza dei moduli termici minori) e di recalescenza seguiti da una fase più o meno lunga a temperatura costante dovuta al rilascio continuo di calore latente durante la solidificazione eutettica.

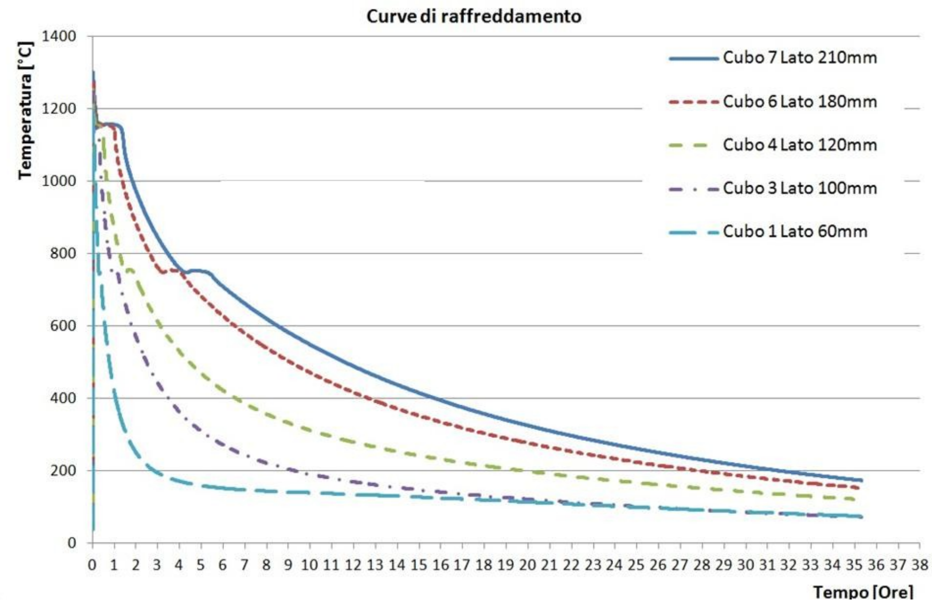


Figura 4.10 – Andamento delle temperature registrato al centro dei cubi di lato 60,100,120,180,210mm.

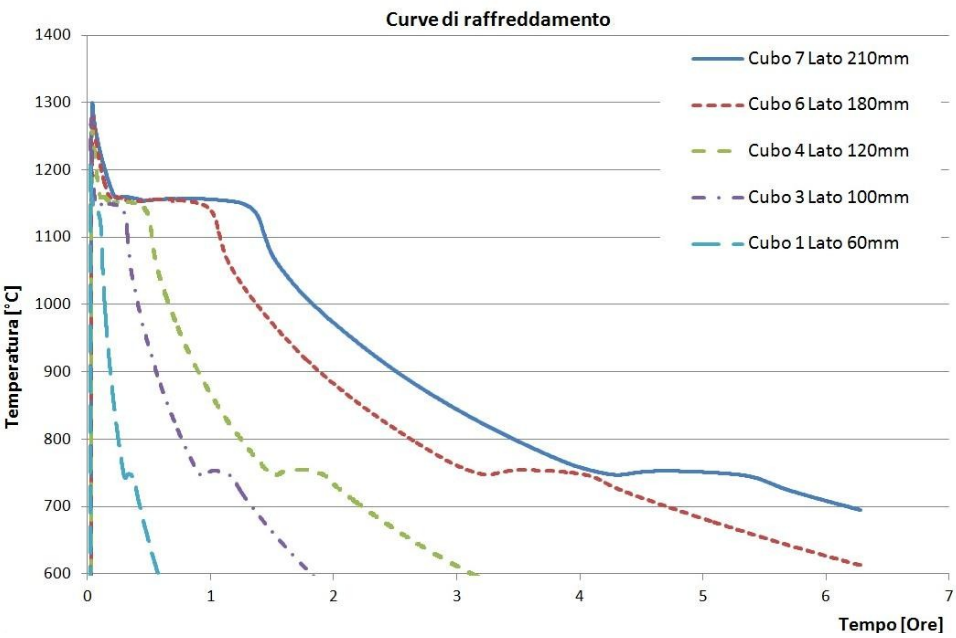


Figura 4.11 - Andamento delle temperature registrato al centro dei cubi di lato 60,100,120,180,210mm. Dettaglio sulle trasformazioni eutettiche ed eutettoidiche.

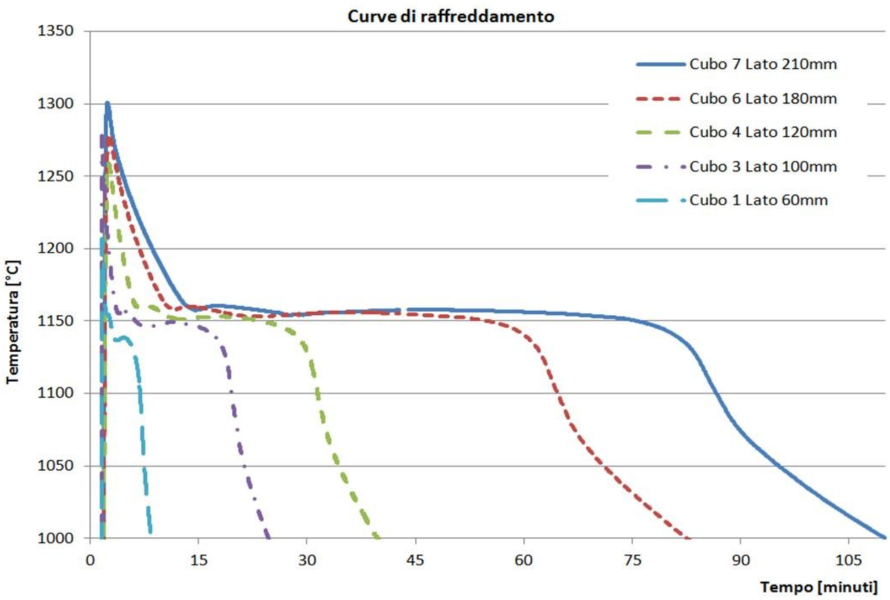


Figura 4.12 - Andamento delle temperature registrato al centro dei cubi di lato 60,100,120,180,210mm. Dettaglio sulle trasformazioni eutettiche ed eutettoidiche.

L'analisi termica "in staffa", effettuata con gli strumenti descritti nel cap. 4.1.2, ha permesso di ottenere una determinazione accurata dei punti caratteristici delle trasformazioni eutettiche per i diversi moduli termici. In definitiva si è effettuata una analisi post-processo della derivata prima dei segnale di temperatura, ottenendo i dati relativi a:

- ***T liquidus (T_l),*** Temperatura a cui si forma il primo nucleo solido, solitamente costituito da una fase primaria, corrispondente al primo massimo relativo della derivata. (In ghise sferoidali di composizione prossima all'eutettico come nel caso oggetto di studio, questa temperatura può essere molto vicina o addirittura coincidere con la temperatura di formazione della fase eutettica).
- ***T eutettica minima (T_{emin})***, Temperatura minima raggiunta durante la trasformazione eutettica, corrispondente al punto dove la derivata è uguale a 0.
- ***T solidus (T_S),*** Temperatura a cui solidifica l'ultima particella liquida della lega. Secondo il diagramma ferro-carbonio dovrebbe coincidere teoricamente con la temperatura di eutettico, tuttavia la

presenza di una serie di elementi chimici e di composti basso fondenti che rimangono per fenomeni di macrosegregazione nelle zone di ultima solidificazione può spostare i valori di questa temperatura anche 100°C sotto quelli della linea dell'eutettico. Questo punto caratteristico è stato principalmente utilizzato non tanto per la determinazione del valore di temperatura, quanto per l'individuazione dell'istante in cui si può considerare terminata la solidificazione e per determinare quindi il tempo di solidificazione di ogni diverso modulo termico.

Nelle figure 4.13, 4.14, 4.15 sono riportati grafici relativi alle analisi della derivata prima delle temperature registrate nei cubi 1,3,6, rappresentativi di moduli di raffreddamento rispettivamente piccoli, medi e grandi.

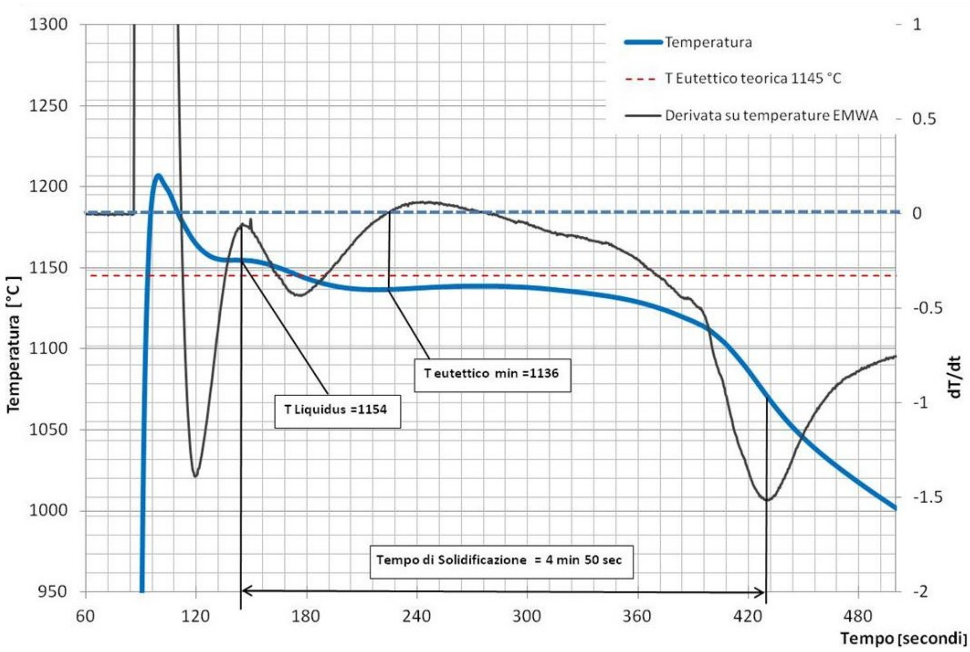


Figura 4.13 – Analisi della derivata delle temperature registrate nel cubo 1 di lato 60mm

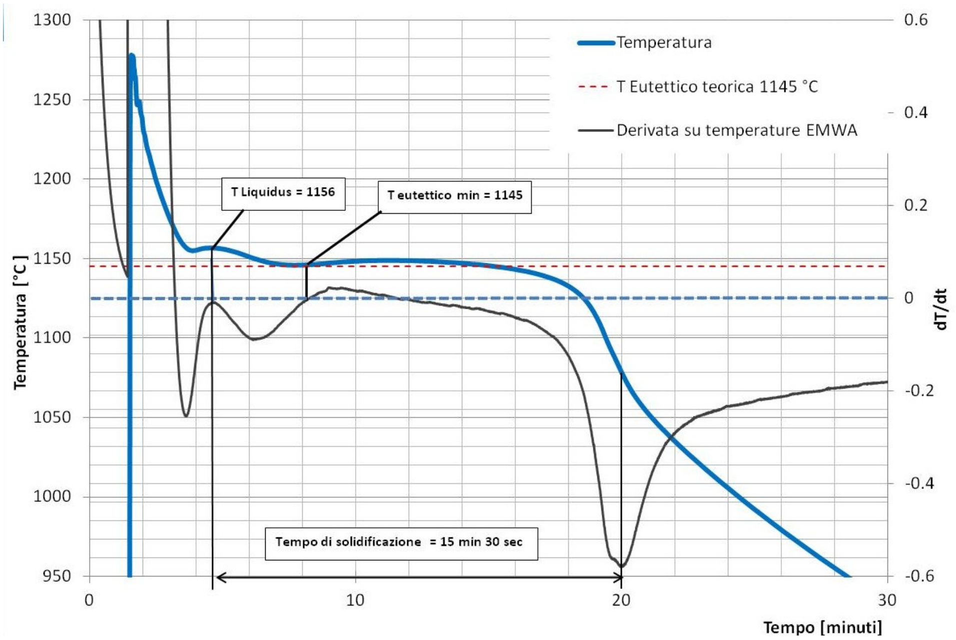


Figura 4.14 – Analisi della derivata delle temperature registrate nel cubo 3 di lato 100mm

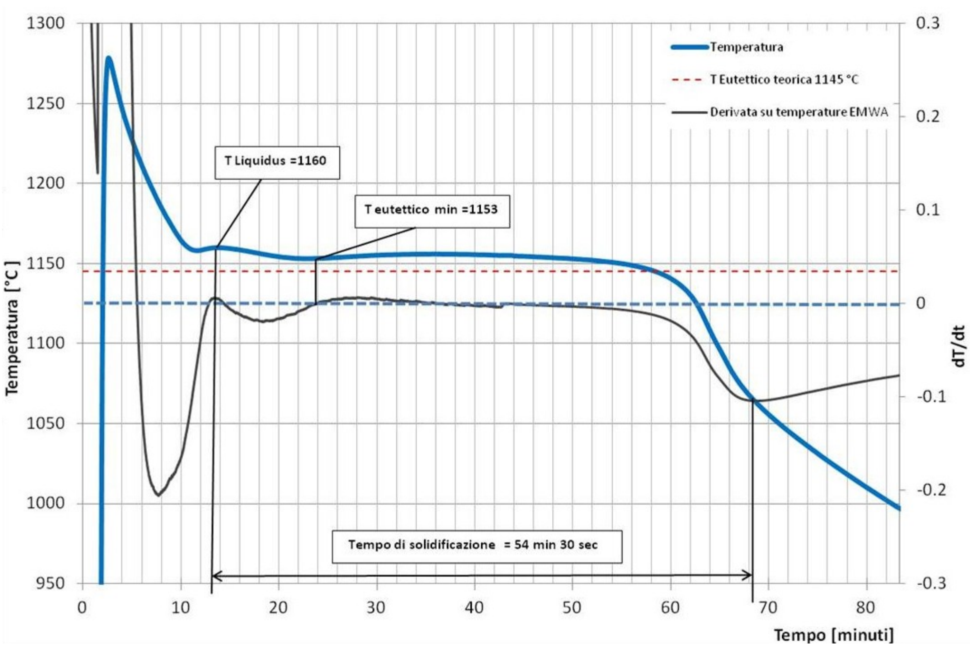


Figura 4.15 – Analisi della derivata delle temperature registrate nel cubo 6 di lato 180mm

Le analisi termiche hanno fornito temperature notevoli differenti della lega pur trattandosi della stessa colata. Infatti queste temperature individuano le temperature alle quali avvengono i fenomeni di formazione e trasformazione delle microstrutture, i quali sono influenzati dalle velocità di raffreddamento e di conseguenza dai moduli termici. Nei cubi più grandi, con la diminuzione delle velocità di raffreddamento, si sono registrati bassi valori di sottoraffreddamento ed un innalzamento delle temperature di trasformazione eutettica fino a valori tipici di trasformazioni stabili. In tabella 4.3 ed in figura sono messe a confronto le temperature notevoli misurate nei diversi cubi ed in più si riportano anche i risultati dell'analisi termica effettuata con il software commerciale ITACA su un campione della stessa lega colata in un crogiolo standard posto nei pressi della stazione di colata (riportata come esempio in figura 3.3). Si può notare come l'analisi termica standard sia rappresentativa delle condizioni di solidificazione di moduli termici piccoli, trovando riscontro nei valori dell'analisi termica effettuata sul cubo 1 di lato 60mm, dimensione comparabile con quella del crogiolo. In questo caso, l'analisi termica standard, poco rappresentativa delle temperature notevoli riscontrate nei cubi di dimensioni maggiori, risulta principalmente uno strumento validazione dei risultati ottenuti. In conclusione, l'attrezzatura sperimentale a moduli termici differenziati, dotata di strumenti dedicati di acquisizione ed analisi delle temperature, risulta uno strumento efficace per lo studio dei fenomeni di solidificazione e formazione delle microstrutture in getti di grande spessore.

Tabella 4.3 – Temperature di liquidus e di eutettico misurate per mezzo di analisi termica all'interno dell'attrezzatura di colata sperimentale nei cubi 1,3,6 e confronto con l'analisi termica effettuata con software commerciale nel crogiolo standard fuori staffa.

	Crogiolo standard	**Cubo 1 (60 mm)**	**Cubo3 (100 mm)**	**Cubo6 (180 mm)**
T liquidus [°C]	**1148**	**1154**	**1156**	**1160**
T eutettica[°C]	**1137**	**1136**	**1145**	**1153**

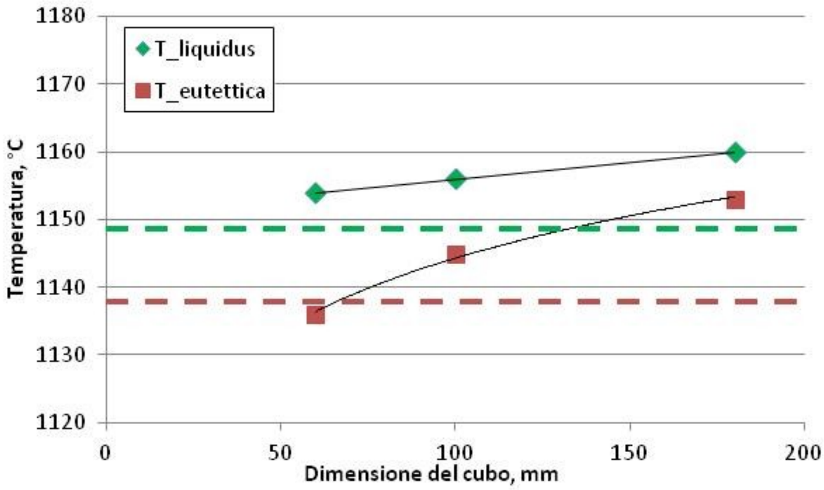


Figura 4.3 - Temperature di liquidus e di eutettico misurate per mezzo di analisi termica all'interno dell'attrezzatura di colata sperimentale nei cubi 1,3,6 e confronto con l'analisi termica effettuata con software commerciale nel crogiolo standard fuori staffa (linee tratteggiate).

4.2.2 Analisi microstrutturali

In tabella 4.4 si riporta una panoramica generale dei risultati derivanti dalle analisi microstrutturali con microscopio ottico. Per ogni cubo di differente modulo termico sono riportati i valori medi dei principali parametri microstrutturali misurati nelle zone centrali dei cubi.

Tabella 4.4 – Valori medi per ogni cubo di diverso modulo termico dei risultati delle analisi metallografiche effettuate sui campioni estratti nelle aree centrali dei cubi (G = frazione % di grafite, F = frazione % di ferrite, P = frazione % di perlite, NA = Area media dei noduli di grafite μm^2, NC = Densità di noduli di grafite [mm2], N = Nodularità %)

	Parametri microstrutturali					
Spessore getto	**G**	**F**	**P**	**NA**	**NC**	**N**
	[%]	[%]	[%]	[μm^2]	[mm^{-2}]	[%]
60 mm	11.3	20	68.7	1435	69	88
75 mm	7.6	24	68.4	1455	52	82
120 mm	10.9	33.4	55.8	2139	51	83
150 mm	9.1	45	45.9	1931	47	71
180 mm	8.1	50.9	41.1	1725	47	71
210 mm	10.4	46.3	43.2	2576	41	64

Si analizzano in primo luogo queste aree centrali poiché sono quelle nelle quali si sono ottenute le maggiori variazioni di velocità di solidificazione dovute alla diversificazione imposta dei moduli termici. Nelle aree periferiche invece, l'influenza dell'asportazione di calore imposta dalla parete di sabbia fredda tende a superare gli effetti dovuti alla variazione di modulo termico, rendendo meno evidente i gradienti di microstruttura imposti.

Nelle aree centrali dei cubi, l'aumento del modulo termico ha influenza su due fenomeni principali, che influenzano a loro volta la formazione delle microstrutture:

1) Diminuzione delle velocità di raffreddamento durante la solidificazione ed aumento dei tempi di trasformazione eutettica che implicano:
   - aumento dell'area del nodulo di grafite (da 1455μm^2 a 2576μm^2)
   - diminuzione della densità dei noduli (da 122mm^{-2} a 41mm^{-2})
2) Diminuzione delle velocità di raffreddamento durante la trasformazione eutettoidica allo stato solido che implica:
   - Diminuzione del contenuto di perlite (dal 68 al 43%).

Questi dati rappresentano una conferma della corretta progettazione dell'attrezzatura sperimentale di colata impiegata, che si poneva come obbiettivo l'ottenimento di materiale con microstrutture differenziate in quanto solidificato secondo differenti condizioni di processo.

Alcune delle immagini più rappresentative delle microstrutture della ghisa sferoidale studiata sono riportate in figura 4.17. Le immagini mostrano una struttura composta da noduli sferici di grafite in una matrice ferritico-perlitica. Anche da una semplice valutazione visiva risultano evidenti i gradienti di proprietà microstrutturali sopracitati, Inoltre, soprattutto per quanto riguarda densità e dimensione dei noduli di grafite si nota una grande differenza fra centro e pelle del getto. Questa marcata variabilità dipende dall'ampia gamma di condizioni di solidificazione e raffreddamento nei diversi punti analizzati, imposta tramite la differenziazione dei moduli termici dei cubi ma dipendente anche dalla distanza dalla superficie esterna del cubo.

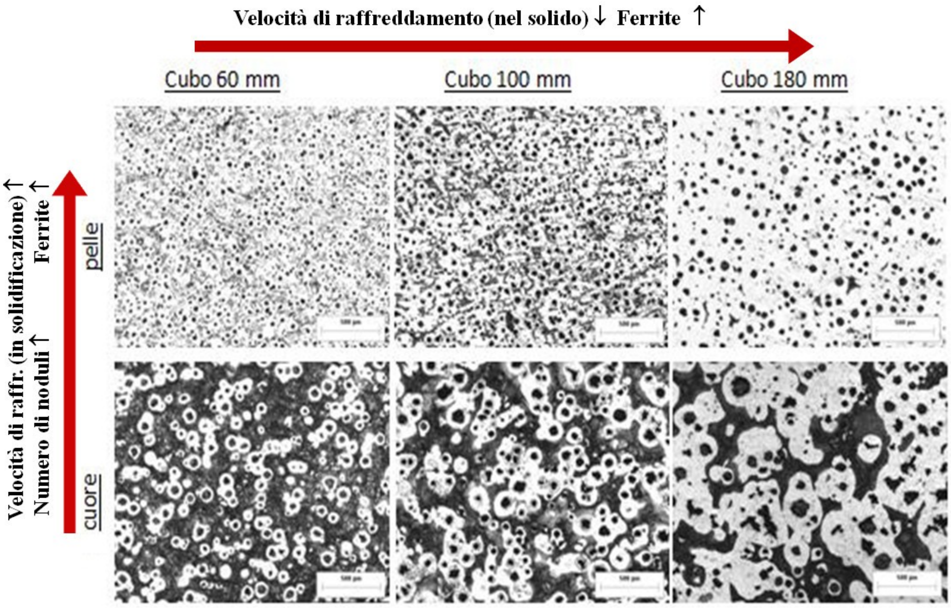


Figura 4.17 – Immagini al microscopio ottico rappresentative delle microstrutture di ghisa sferoidale di matrice ferritico-perlitica nei cubi di lato 60,100,180mm. Influenza delle velocità di raffreddamento nelle diverse fasi del processo sul contenuto finale di Ferrite/Perlite.

Analizzando nel particolare la figura 4.17 si possono individuare andamenti delle microstrutture coerenti con i fenomeni metallurgici la cui modellazione è stata ampliamente affrontata nel capitolo 2.4. Le parti esterne (fig. 4b) mostrano noduli di grafite caratterizzati da alta densità e minori dimensioni a causa delle alte velocità di solidificazione imposte dalle pareti dello stampo. Da quanto emerso nel capitolo 3.3, a parità di altre condizioni questa configurazione favorisce la formazione di ferrite nel suo meccanismo di crescita regolato dalla diffusione del carbonio in un guscio austenitico che in questo caso è di piccole dimensioni. Prendendo in considerazione separatamente ogni cubo, all'interno di esso si avrà quindi un gradiente di microstrutture fra centro e pelle dipendente principalmente dai fenomeni avvenuti durante la solidificazione, nella quale si assiste ad una forte stratificazione delle velocità di raffreddamento, e in parte minore dalle velocità di raffreddamento in fase solida, le quali tendono ad uniformarsi in ogni cubo a causa del progressivo riscaldamento della sabbia. Osservando le micrografie in fig. 4.17 relative al cubo di

spessore 180mm, risulta evidente l'aumento della frazione di ferrite (bianca) nel provino periferico rispetto a quello centrale confermando quindi le considerazioni effettuate.
Per brevità di trattazione, i dati di microstruttura relativi ad ogni singolo punto misurato su ogni profilo estratto dai diversi cubi non vengono riportati in questo capitolo in quanto verranno presentati in seguito nel capitolo di confronto fra risultati misurati e simulati.

4.3 RISULTATI NUMERICI E CONFRONTO CON MISURAZIONI SPERIMENTALI

Le simulazioni numeriche del processo di colata sono state effettuate con il software commerciale ProCast (EsiGroup). La registrazione di tutti i parametri di processo durante le attività di colata (composizione chimica, temperatura di colata, temperatura ambiente, materiali degli stampi ecc) ha permesso l'impostazione accurata di gran parte dei parametri e condizioni al contorno richieste dal software. Durante le attività di simulazione sono rimasti però alcuni gradi di libertà nell'impostazione del problema numerico, (ad esempio i valori dei coefficienti di scambio termico all'interfaccia getto/sabbia o di alcune delle costanti sperimentali dei modelli di previsione micro strutturale). Per la corretta definizione di questi parametri si effettuata una campagna di taratura ricorsiva delle simulazioni numeriche. Nelle prime simulazioni si sono assegnati ai parametri incogniti dei valori attendibili derivanti da dati ritrovati in letteratura o consigliati dalla casa software per casi similari a quelli presi in esame. In seguito, mediante confronto prima con i risultati misurati di temperatura ed in seguito con i risultati misurati delle caratteristiche microstrutturali, si sono effettuate altre simulazioni valutando l'influenza della variazione di ogni singolo grado di libertà fino ad ottenere la validazione delle simulazioni numeriche per valori ottimizzati dei parametri ricercati.

4.3.1 Curve di raffreddamento ed analisi termica

I confronti fra le curve di raffreddamento previste tramite simulazione numerica e quelle misurate a centro dei cubi di diverso modulo termico sono riportati nelle figure 4.18 e 4.19 per gli spessori rappresentativi 60,100,180mm.

Durante le fasi iniziali di raffreddamento, si nota una buona corrispondenza fra risultati numerici e misurati, a testimonianza di una corretta impostazione nella simulazione delle condizioni al contorno e dei parametri di processo. Nella fase iniziale, caratterizzata da forti gradienti termici, il sistema è fortemente influenzato dalle caratteristiche termo fisiche assegnate ai materiali ed al valore dei coefficienti di scambio termico (HTC) assegnato all'interfaccia lega/sabbia.

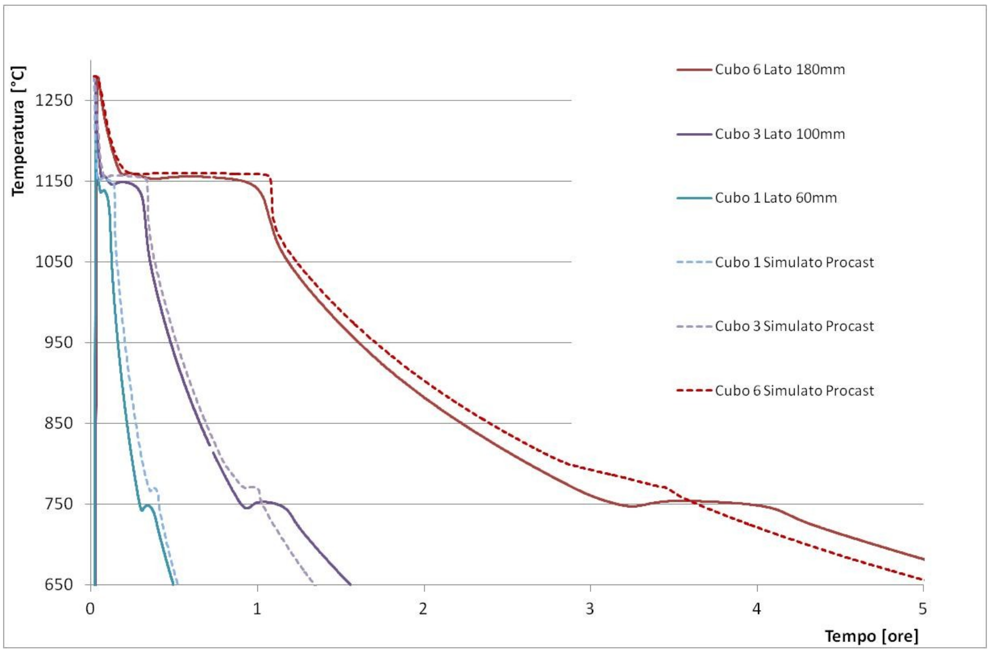


Figura 4.18 - Confronto fra temperature simulate (linea tratteggiata) e misurate (linea continua) nel centro dei cubi 1,3,6 di spessore 60,100,180mm

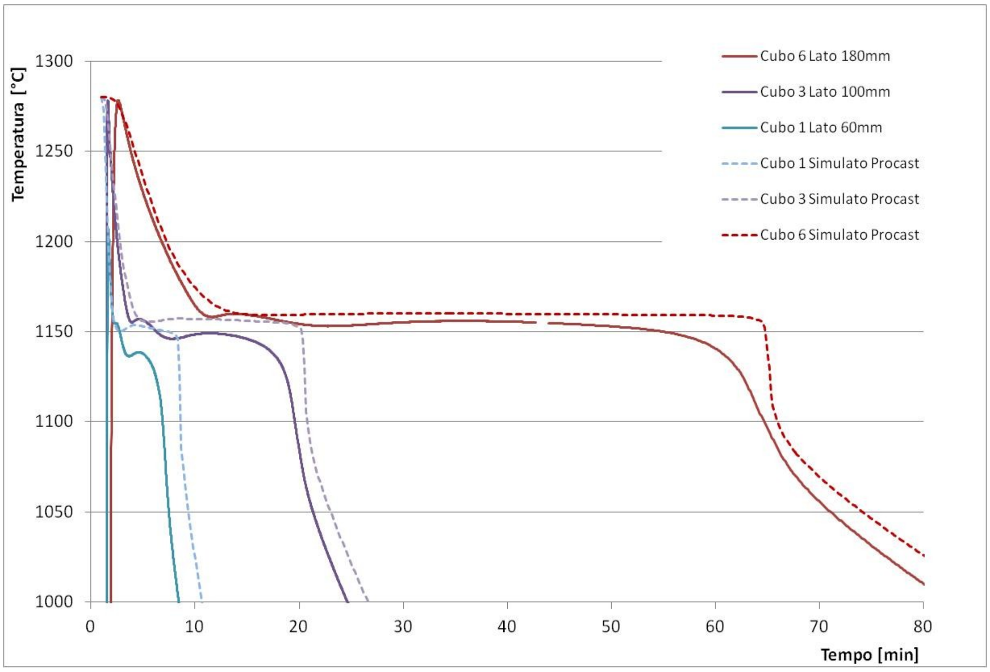


Figura 4.19 – Confronto fra temperature simulate (linea tratteggiata) e misurate (linea continua) nel centro dei cubi1,3,6 di spessore 60,100,180mm. Dettaglio sulla solidificazione.

Il riscontro con le pendenze delle curve di raffreddamento misurate e con le temperature notevoli derivate dalle analisi termiche effettuate ha permesso una parziale validazione della caratterizzazione delle proprietà della lega (effettuata secondo il metodo della Leva mediante il modulo PanIron del software commerciale CompuTherm [112]). Per quanto riguarda il coefficiente di scambio termico all'interfaccia, dopo una serie di simulazioni di prova, è stato possibile assegnare un valore ottimale per il caso in studio (HTC lega/sabbia = 750 W/m^2K).
La corrispondenza delle pendenze delle curve di raffreddamento anche nelle fasi successive alla solidificazione testimonia la validità delle caratterizzazioni impiegate per le sabbie e per la lega in funzione della temperatura.
Un'osservazione in dettaglio della trasformazione eutettica (fig 4.18), mostra una buona corrispondenza fra i tempi di solidificazione misurati e previsti nei diversi moduli termici. Anche le temperature a cui avviene la trasformazione eutettica, secondo la simulazione,

seguono lo stesso andamento di quelle misurate, anche se con minore variazione. Infatti anche nella simulazione, le temperature alla quale avvengono i fenomeni di trasformazione eutettica e quindi di solidificazione, si abbassano al diminuire del modulo termico, inoltre si verifica un incremento dell'entità del sottoraffreddamento della lega. La valutazione del sottoraffreddamento della lega rispetto alla temperatura locale di eutettico è uno dei parametri fondamentali per i modelli di previsione micro strutturale.
La validazione degli strumenti di simulazione termica permette di effettuare una stima affidabile dell'andamento delle temperature in tutte le parti del getto. In figura 4.20 si riporta come esempio la previsione mediante simulazione numerica delle differenze di andamento delle temperature fra centro e periferia di un generico cubo dell'attrezzatura sperimentale di colata.

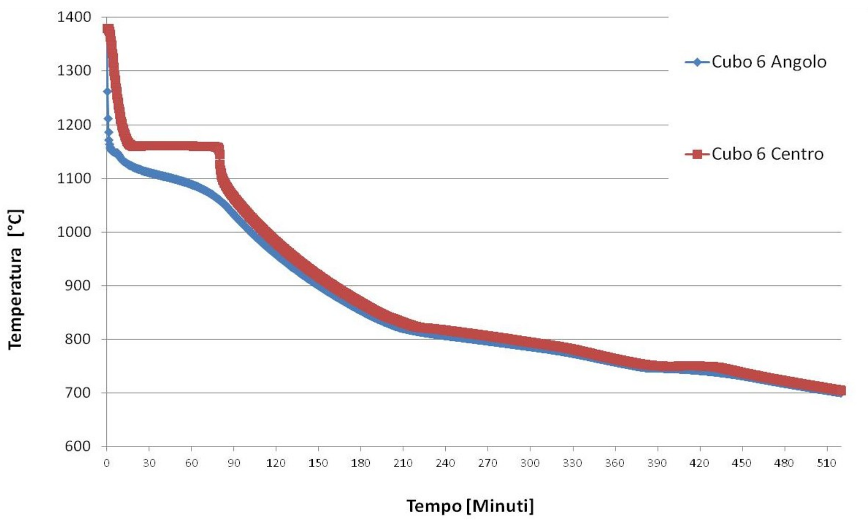


Figura 4.20 - Stima mediante simulazione numerica delle differenze di andamento delle temperature fra centro e periferia di un generico cubo: netta differenza di temperatura in fase di solidificazione, temperature uniformi durante la trasformazione eutettoidica.

Si può notare che l'andamento delle temperature fra centro e periferia si differenzia molto durante le fasi di solidificazione, mentre in seguito l'intero cubo assume temperature quasi uniformi. Per ogni modulo termico si individua quindi un netto gradiente di velocità di

raffreddamento durante la solidificazione, mentre si può individuare una velocità di raffreddamento all'eutettoide uniforme per tutto il cubo. Questo fenomeno, conferma le ipotesi effettuate nel cap. 4.2.2 sulle cause dell'andamento delle microstrutture riscontrato, dovuto alla diversificazione delle velocità di raffreddamento nelle diverse fasi (eutettica ed eutettoidica) del processo.
La validazione dello strumento di previsione termica risulta una fase indispensabile per ottenere uno strumento affidabile di previsione delle microstrutture in tutte le parti del getto.

4.3.1 Previsioni microstrutturali

Le previsioni microstrutturali sono state effettuate mediante l'implementazione nel software di simulazione di colata di modelli numerici per la previsione delle microstrutture. Si tratta di modelli deterministici che effettuano il calcolo dell'evoluzione delle microstrutture nel tempo e nelle diverse parti del getto. I fenomeni che determinano l'entità di nucleazione, crescita e trasformazione di fasi e componenti strutturali caratteristici della lega presa in esame sono valutati sia in funzione della composizione chimica locale che delle condizioni locali di raffreddamento.
L'affidabilità dei modelli numerici di previsione micro strutturale è stata valutata comparando i parametri microstrutturali previsti e quelli misurati lungo i profili corrispondenti alle zone dove si è effettuata l'analisi metallografica. Nelle figure 4.21, 4.22 e 4.23 sono riportati dati di parametri microstrutturali previsti lungo i profili diagonali, che vanno dal centro ad un vertice inferiore dei cubi (fig 4.8), ed il confronto con i dati misurati negli stessi punti. Per brevità di trattazione non si riporta tutta la mole di dati relativa ai dati previsti e misurati per ogni profilo di confronto e per ogni proprietà micro strutturale. Si riportano quindi i dati relativi ai cubi 6,3,1 rispettivamente rappresentativi di spessori grandi (180mm), medi (100mm) e piccoli (60mm). Si è scelto di mostrare i parametri microstrutturali ritenuti di maggior interesse per variabilità locali ed influenza sulle proprietà meccaniche del getto quali: Numero di noduli

di grafite per mm^2, Area media del nodulo di grafite, Frazioni % di Ferrite e Perlite.
Per consentire il confronto con i dati previsti, i dati misurati (bidimensionali in quanto provenienti dai provini di analisi metallografica) sono stati convertiti a valori validi in domini tridimensionali secondo le relazioni stereologiche proposte nel cap.3.3.1. In particolare, per la conversione del dato sul numero di noduli è stata impiegata la relazione di Wiencek (64) [110,111]. Inoltre si evidenzia che il valore del raggio grafitico medio è facilmente ricavabile tramite relazione geometrica dal dato di area media del nodulo di grafite.
Dai confronti riportati si può notare come i dati previsti seguano in linea generale gli andamenti di quelli misurati, pur presentando discrepanze in alcune zone. In primo luogo si nota che, inevitabilmente, i dati simulati non presentano le fluttuazioni aleatorie che si possono notare nei dati misurati. In secondo luogo si notano discrepanze elevate solo in un intervallo molto limitato corrispondente ai punti più vicini alla superficie del getto; in queste zone limite, altamente sotto raffreddate, i modelli numerici escono dal loro campo di validità ed inoltre nella realtà intervengono fenomeni particolari dei quali i modelli non tengono conto (ad esempio il contenuto di zolfo nelle sabbie da formatura in terra verde è solitamente sufficiente per annullare gli effetti sferoidizzanti del magnesio). Nel caso dell'area dei noduli, la sovrastima delle previsioni rispetto al dato misurato può essere imputabile al fatto che, come osservato nel capitolo 3.3.1, la misura di questo dato su una superficie bidimensionale presenta una sottostima intrinseca del dato reale; inoltre, soprattutto nel caso di grandi spessori, i fenomeni di convezione della lega e di flottazione grafitica, che non sono stati considerati nelle simulazioni effettuate, possono avere un ruolo fondamentale nella definizione di questo parametro. L'errore nella previsione dei parametri relativi a dimensioni e numero dei noduli di grafite si ripercuote inevitabilmente sui dati relativi alla previsione di frazioni di ferrite e perlite, direttamente dipendenti dai primi.
I dati di microstrutture previste riportati sono stati ottenuti dopo una serie di simulazioni nelle quali si sono variati diversi parametri che

influenzano direttamente o indirettamente il calcolo delle microstrutture. Facendo riferimento ai parametri sperimentali che governano direttamente le formulazioni alla base dei modelli microstrutturali (descritti in tabella 2.3 nel cap. 2.5) se ne riportano in tabella 4.5 i valori impostati nella simulazione oggetto di studio.

Tabella 4.5 – Valori dei parametri dei modelli microstrutturali implementati nel software di simulazione di colata impiegati per la previsione delle caratteristiche microstrutturali del materiale sperimentale.

Caratteristica Microstrutturale	**Valore impostato parametro del modello**
Numero di noduli	k = (Eunucl) = 1000 [K^{-n}/cm^3] n = (Eupower) = 2.5 [-]
Raggio nodulo	μ_e= (Eugrow) = 3.9 e-6 [cm/sK^2]
Composizione matrice metallica (% ferrite/perlite)	k_p = (Pernuc) = $5 \cdot 10^6$ μ_p =(Pergrowth) = 0.017

Si ricorda che i valori riportati in tabella 4.5 corrispondono a costanti sperimentali che sono valide per lo specifico processo di colata, in un dato intervallo di di parametri di processo quali composizione chimica e modalità di trattata mento della lega, modalità di solidificazione e raffreddamento, a loro volta influenzate dai diversi moduli termici. I parametri finali ottenuti sono stati ritenuti quelli più idonei per fornire una stima delle microstrutture attendibile in tutte le parti del getto per il processo preso in considerazione. Risulta evidente come agli estremi dell'intervallo di variabilità del parametro di processo studiato si ottengano le maggiori discrepanze fra dati previsti e misurati, come ad esempio per la percentuale di ferrite e perlite nei moduli termici di piccole dimensioni o per le caratteristiche dei noduli di grafite nei moduli termici maggiori.

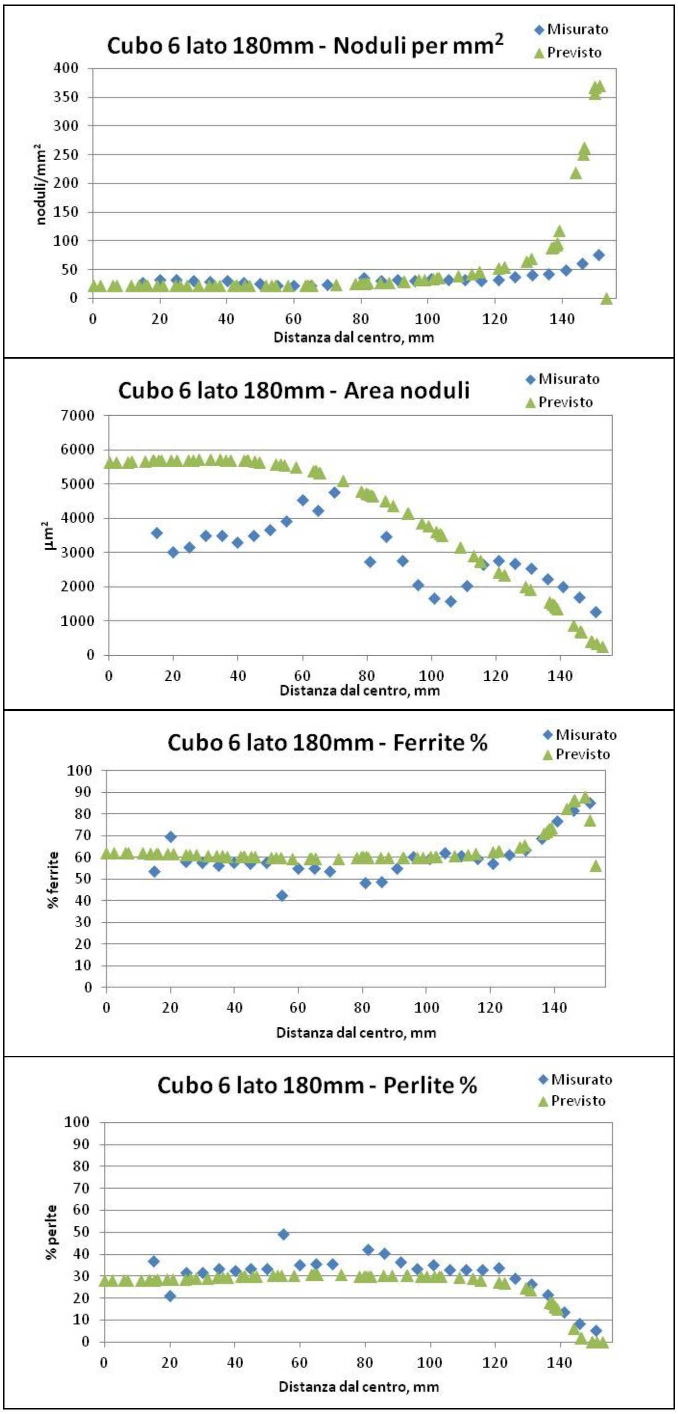


Figura 4.21 – Confronto fra parametri microstrutturali simulati e misurati lungo il profilo diagonale dal centro ad un vertice inferiore del cubo 6 di lato 180mm

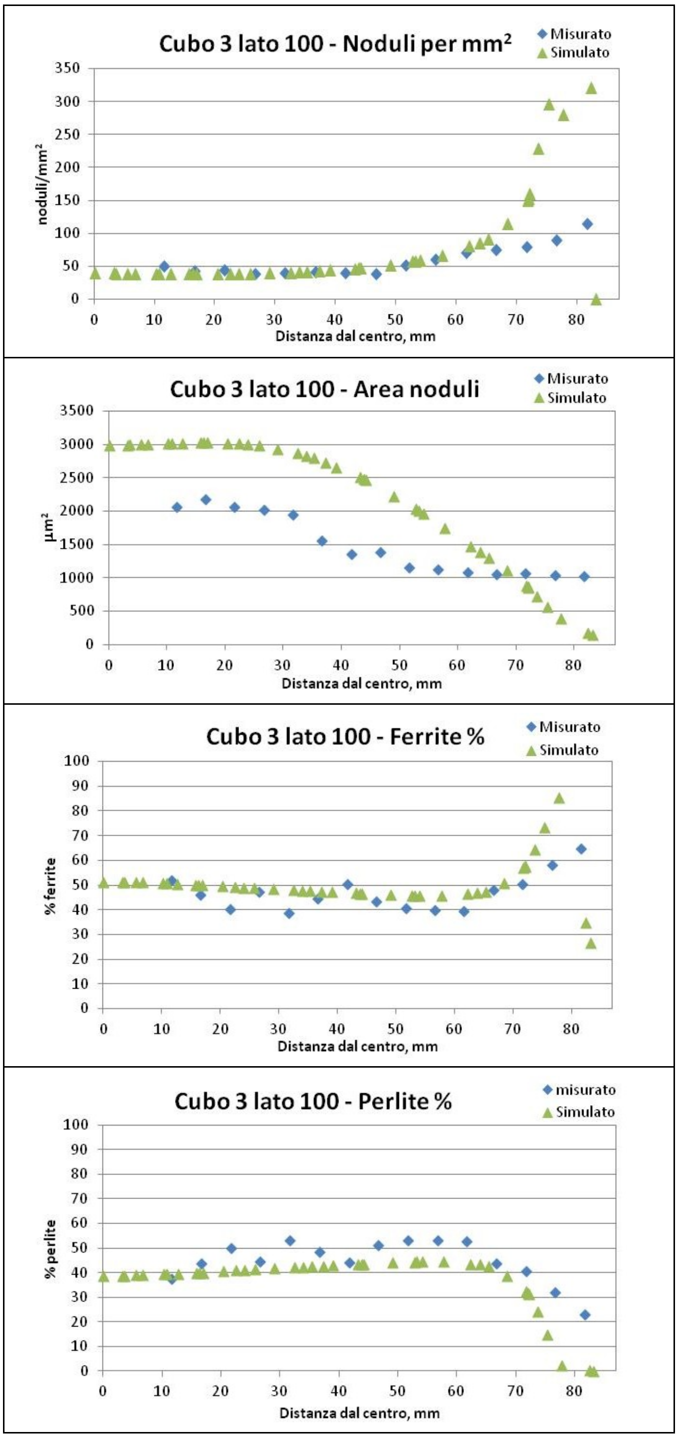


Figura 4.22 – Confronto fra parametri microstrutturali simulati e misurati lungo il profilo diagonale dal centro ad un vertice inferiore del cubo 3 di lato 100mm

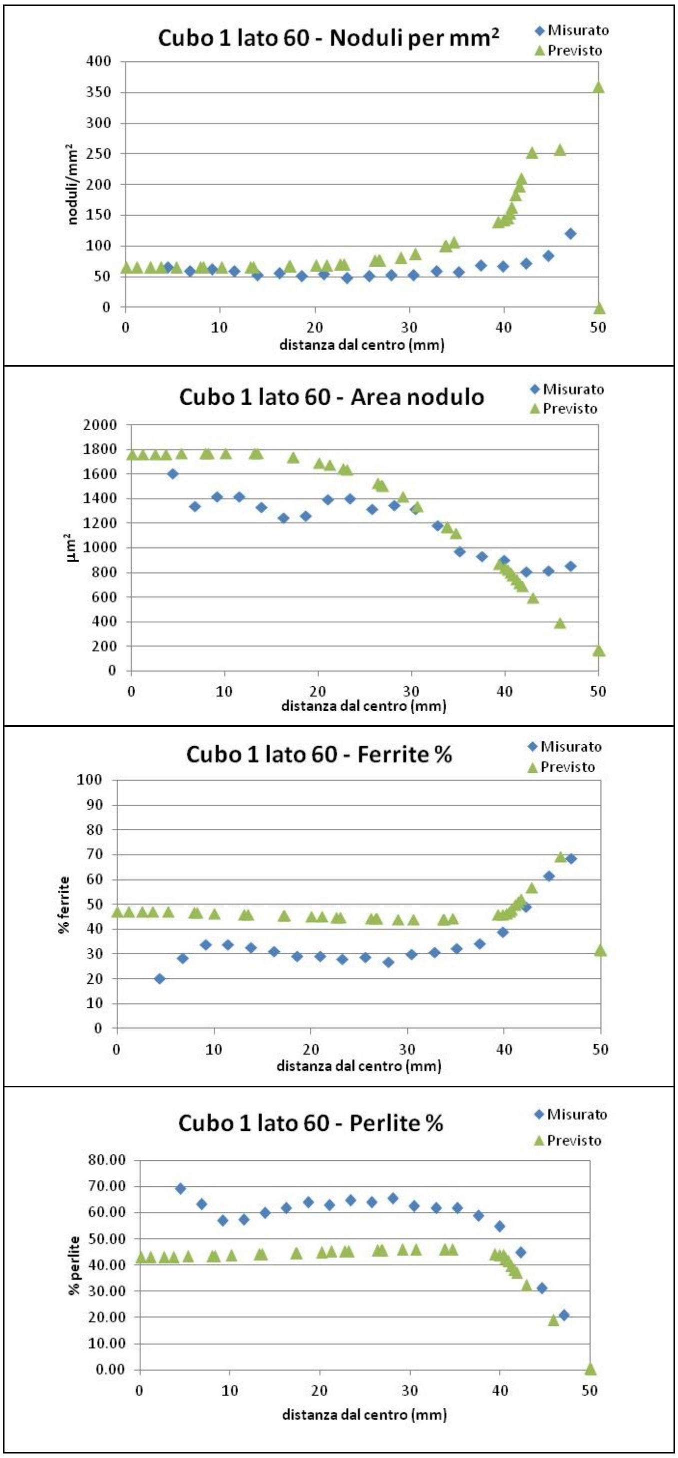


Figura 4.23 – Confronto fra parametri microstrutturali simulati e misurati lungo il profilo diagonale dal centro ad un vertice inferiore del cubo 1 di lato 60mm

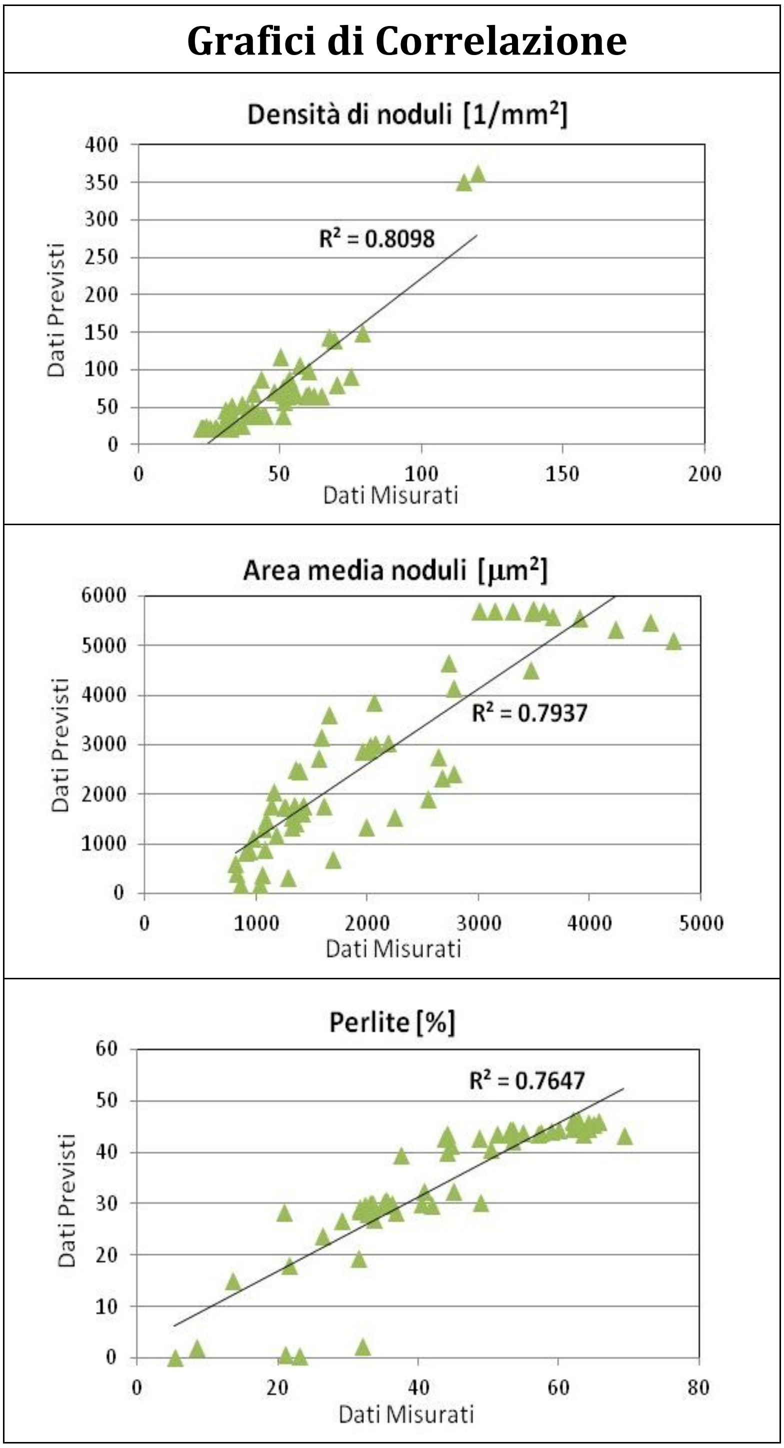


Figura 4.24 - Grafici di correlazione fra dati dei principali parametri microstrutturali previsti e misurati su tutti i profili studiati.

Osservando i grafici di correlazione (fig 4.24) fra i dati misurati e previsti in tutti i profili studiati, per le proprietà microstrutturali di maggior interesse si notano indici di correlazione R^2 compresi fra 0.81 and 0.76. Questi valori di indici di correlazione risultano sufficienti per la validazione di uno strumento previsionale in grado di effettuare una stima delle caratteristiche microstrutturali di getti in ghisa sferoidali colati in sabbia nell'intervallo di spessori del getto studiato.

4.3.3 Previsione delle Proprietà Meccaniche

In parallelo al lavoro presentato, il gruppo di ricerca di metallurgia del DIN dell'Università di Bologna, ha condotto un lavoro di caratterizzazione meccanica sul materiale derivante dalla stessa attrezzatura sperimentale di colata. Queste attività hanno portato alla definizione di specifiche correlazioni sperimentali fra proprietà meccaniche e microstrutture di getti in ghisa sferoidale colati nelle condizioni in studio. Le correlazioni sviluppate, riportate nell'articolo [88], sono le seguenti:

$$HB = 178,1 + 988,2\ F^{-0,944} - 6,1\ NA^{0,291} + 7\ N^{0,320} \quad (67)$$

$$Rs = 374,1 + 1888,6\ F^{-0,964} - 6,1\ NA^{0,295} + 1,8\ NC^{0,758} - 976,1\ N^{-0,639} \quad (68)$$

$$Rm = 623,6 + 4311,4\ F\ -1,065\ NA^{0,613} + 81\ NC^{0,101} - 4693,5\ N^{-0,776} \quad (69)$$

$$A\% = 1,1+0,8F^{0,371} \cdot NC^{0,260} \quad (70)$$

Le equazioni 67-70 esprimono i valori delle proprietà meccaniche di durezza brinell (HB), tensione di rottura (Rm), tensione di snervamento (Rs) ed allungamento percentuale a rottura (A%) in funzione delle caratteristiche microstrutturali frazione di ferrite (F), numero di noduli grafitici per mm2 (NC), la loro area media (NA) e la nodularità della grafite (N).

Tramite l'implementazione delle correlazioni sperimentali 67-70 nel software di simulazione di colata è stato possibile effettuare una previsione accurata delle proprietà meccaniche nelle diverse parti del getto.

In aggiunta alle proprietà microstrutturali impiegate per la definizione di queste relazioni, esistono ulteriori fattori che influenzano fortemente le proprietà meccaniche, come ad esempio la presenza di cavità da ritiro, porosità o composti indesiderati dovuti a fenomeni di segregazione, i quali possono portare a comportamenti fragili del materiale. Quindi, attraverso l'osservazione del materiale ottenuto, si sono scelti dei punti di controllo per la verifica della validità delle previsioni delle proprietà meccaniche in zone dove questi fenomeni non si presentassero. Si sono scartate le zone superiori dei cubi, soggette in alcuni casi a fenomeni di cavità da ritiro e porosità e le zone centrali, soggette a potenziali fenomeni di porosità e segregazione. Infine, per ogni modulo termico, si sono selezionati 3 provini estratti dalle zone inferiori, a circa un terzo dell' altezza totale di ogni cubo, zone esenti dai fenomeni sopracitati. In figura 4.25 si riporta lo schema di estrazione dei provini di caratterizzazione meccanica (provini di trazione) e la zona scelta per la verifica dei dati di previsione numerica.

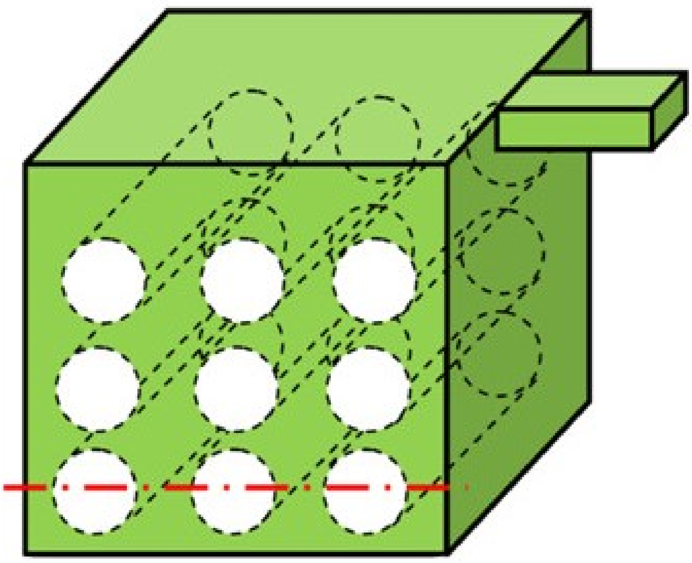


Figura 4.25 - Schema di estrazione dei provini di caratterizzazione meccanica (provini di trazione) e zona scelta per la verifica dei dati di previsione numerica (linea tratteggiata)

In tabella 4.6 si riporta il confronto fra i dati di proprietà meccaniche misurate e previste facendo riferimento alla media dei valori relativi alle zone inferiori dei cubi (linea tratteggiata in fig. 4.25). I risultati numerici presentati in tabella, mostrano una buona corrispondenza ed in generale una leggera sottostima nei confronti dei dati misurati, con errori compresi fra il 3% ed il 15%. I grafici riportati in figura 4.26, ad eccezione di quello relativo all'allungamento percentuale, dimostrano la buona correlazione fra proprietà meccaniche previste e misurate.

Tabella 4.6 – Confronto fra proprietà meccaniche misurate e previste effettuato per i valori medi relativi alle zone inferiori dei cubi (linea tratteggiata in fig. 4.25). HB = durezza brinell, Rm = tensione di rottura, Rs = tensione di snervamento, E = allungamento percentuale a rottura.

Spessore cubo	**HB**		**YS [MPa]**		**UTS [MPa]**		**E %**	
	Mis.	Pred.	Mis.	Pred.	Mis.	Pred.	Mis.	Pred.
210 mm	171	148	311	280	509	455	8	8
180 mm	173	153	332	288	524	472	11	9
150 mm	182	156	350	311	558	496	12	11
120 mm	183	162	367	328	584	516	9	11
75 mm	205	183	385	364	662	579	9	11

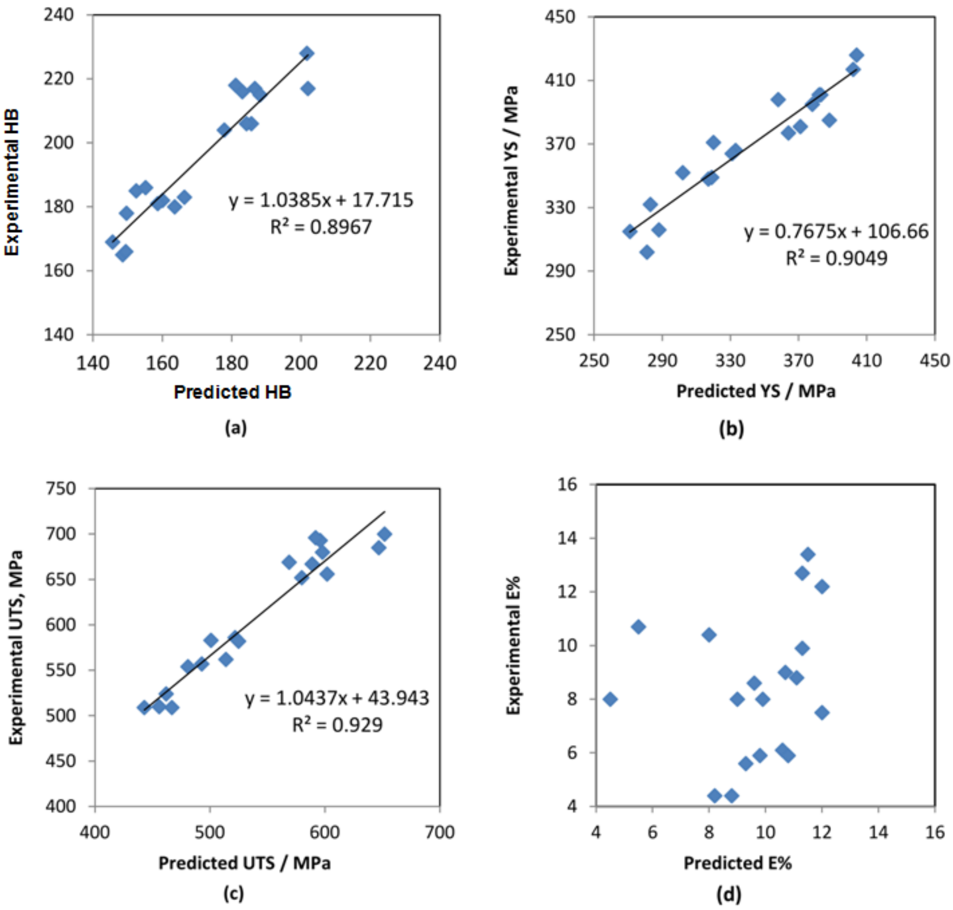


Figura 4.26 – Grafici di correlazione fra proprietà meccaniche misurate e previste a) Durezza brinell, b) tensione di snervamento, c) tensione di rottura, d) allungamento percentuale a rottura.

4.4 CONCLUSIONI

I risultati delle attività presentate hanno portato alla definizione di una attrezzatura sperimentale di colata volta al controllo ed alla differenziazione delle condizioni di raffreddamento della lega. L'analisi del materiale ottenuto tramite colate sperimentali ha confermato l'effetto della velocità di raffreddamento sulle microstrutture in termini di dimensioni e morfologia della grafite e di percentuali di perlite e

ferrite nella matrice con evidenti ripercussioni sulle proprietà meccaniche.
Inoltre si è progettato ed impiegato con successo un sistema di analisi termica "in mold" in grado di monitorare ed analizzare le reali condizioni di processo a cui è sottoposta la lega all'interno dello stampo sia nel caso di getti di piccole che di grandi dimensioni.
Il monitoraggio delle temperature ha permesso la validazione di strumenti di simulazione termica del processo in tutte le parti del getto.
La corretta previsione dell'andamento delle temperature ha permesso la validazione di strumenti numerici per la previsione delle microstrutture di ghise sferoidali, le quali sono state stimate con buona approssimazione anche nel caso di getti di grande spessore.
Infine, mediante l'implementazione nel software di correlazioni sperimentali fra microstrutture e proprietà meccaniche, è stato possibile effettuare una stima affidabile di durezza, tensione di rottura e di snervamento nelle diverse parti del getto. Questi dati possono essere impiegati per una progettazione strutturale più accurata di componenti ottenuti per fusione, in un approccio alla progettazione integrata di un prodotto e del relativo processo produttivo

CAPITOLO 5 – MODELLAZIONE DI PROCESSO DI COLATA AD ALTO MODULO TERMICO CON RAFFREDDAMENTO ATTIVO

5.1 INTRODUZIONE

Questa attività si concentra sulla valutazione dell'effetto di velocità di raffreddamento imposte su processi di colata in sabbia di getti di grande spessore di ghisa sferoidale. Per lo scopo si è definita e utilizzata una attrezzatura di colata sperimentale dotata di un sistema di raffreddamento attivo ad aria.

Nel campo dei getti di grandi dimensioni, la riduzione dei tempi di processo, limitata solitamente dal tempo necessario per il raggiungimento della temperatura di destaffaggio, può portare ad un aumento significativo di capacità produttiva e ad una corrispondente diminuzione dei costi. Tuttavia un destaffaggio precoce o in generale un raffreddamento troppo rapido, può portare ad un aumento del contenuto di perlite con conseguenti problematiche di rispetto delle specifiche di proprietà meccaniche richieste.

Con queste premesse, è stato sviluppato e testato un sistema di raffreddamento attivo in grado di fornire un metodo per la riduzione dei tempi di processo senza le perdite di proprietà meccaniche. Sono state formate ed impiegate due attrezzature sperimentali per la colata in sabbia di getti di grande spessore della stessa forma, una in condizioni normali di raffreddamento, l'altra con il dispositivo di raffreddamento attivo. Le temperature della lega sono state registrate durante l'intero processo in diverse punti dei getti. Le microstrutture e le proprietà meccaniche sono state misurate in svariati punti per valutare l'effetto dell'aumento delle velocità di raffreddamento.

Si sono impiegati strumenti numerici FEM per la simulazione del processo, validati tramite comparazione con i risultati sperimentali.

Si è ottenuta una riduzione di circa il 30% dei tempi di destaffaggio senza constatare variazioni significative nel contenuto di perlite o nelle proprietà meccaniche del getto.

5.1 STRUMENTI E METODI DI INDAGINE

5.1.1 Attrezzatura di colata

Le attrezzatura di colata progettate in queste attività sono state due: una di riferimento, tipica di standard produttivi di getti di ghisa sferoidale di grande spessore ed un'altra del tutto similare ma dotata di un sistema di raffreddamento attivo ad aria. Lo scopo è quello di ottenere differenti condizioni di raffreddamento. La geometria dei getti che si ottengono è quella di un cilindro di diametro 600mm, altezza 200mm e cavità cilindrica centrale di 200mm di diametro (visibile nello schema semplificato in figura 5.1).

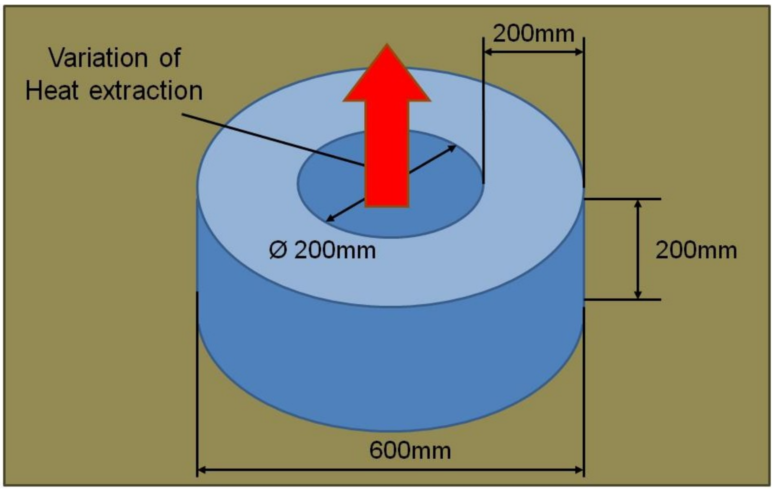


Figura 5.1 – Schema semplificato dell'attrezzatura di colata sperimentale a raffreddamento attivo. Variazione di estrazione del calore imposta dall'interno

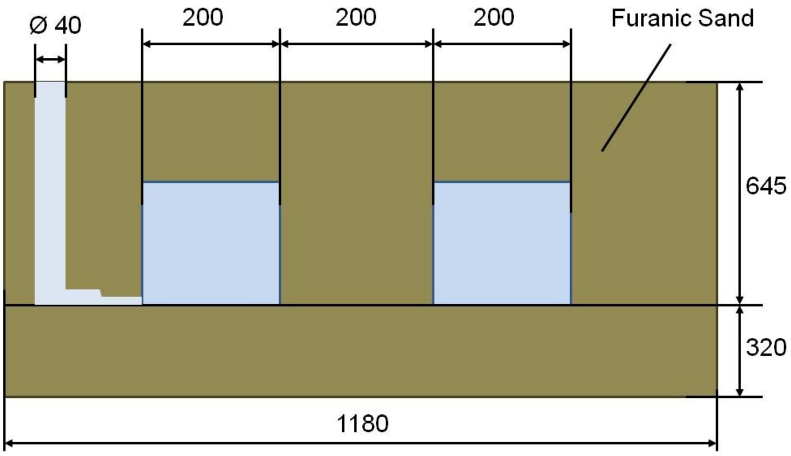


Figura 5.2 – Schema dell'attrezzatura di colata sperimentali di riferimento

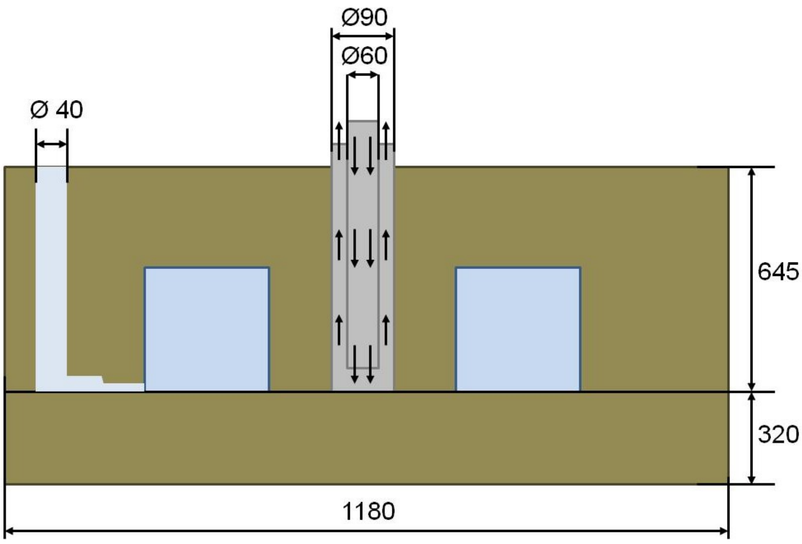
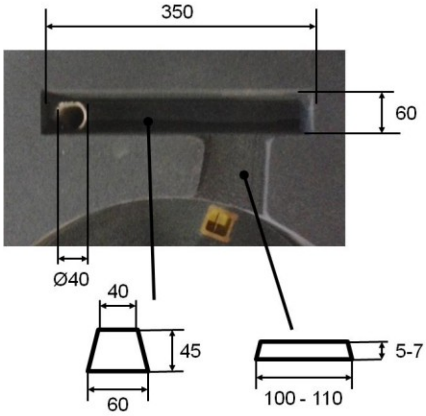


Figura 5.3 – Schema dell'attrezzatura di colata sperimentale con sistema di raffreddamento attivo ad aria

Sono state realizzati opportuni modelli per la formatura di stampi in sabbia furanica. Gli stampi in sabbia hanno subito un trattamento di verniciatura con rivestimenti a base acquosa. Nelle figure 5.2 e 5.3 sono riportate le dimensioni principali delle attrezzature di colata sperimentali. In figura 5.4 si illustrano le diverse parti del sistema di colata, comprendente un ampio bacino di colata (a) ed un sistema semplice a canale di colata unico con riempimento in sorgente.



a)



b)

Figura 5.4 – Sistema di colata. a) bacino di colata. b) canali di colata

La seconda attrezzatura (fig 5.3) prevede l'inserimento in fase di formatura del raffreddatore attivo, costituito da due tubi in acciaio coassiali di diametro 90 e 60mm. Dal tubo interno l'aria viene mandata verso il basso fino a sfociare alla base del tubo esterno nel quale risale per uscire all'esterno. Durante il tragitto di risalita nel tubo esterno, il quale è a contatto diretto con la sabbia dello stampo, l'aria a temperatura ambiente asporta calore dallo stampo e di conseguenza dal getto. In figura 5.5 è riportato il modello con i tubi già in posizione per la formatura del relativo stampo dotato di sistema di raffreddamento. Per l'azionamento del sistema di raffreddamento, il tubo interno di mandata è stato dotato di un semplice rubinetto di collegamento per impianti industriali ad aria compressa, visibile in figura 5.6



Figura 5.5 – Posizionamento di modello, tubi di raffreddamento e sistemi di acquisizione termica prima della fase di formatura dello stampo.

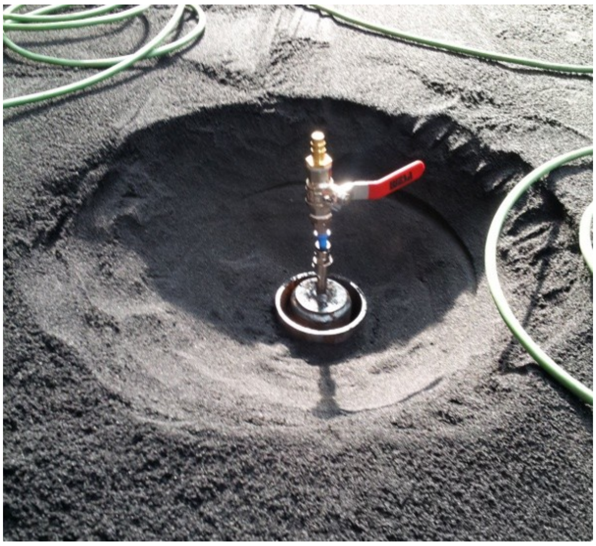


Figura 5.6 - Rubinetto di azionamento del sistema di raffreddamento attivo mediante collegamento ad impianto industriale ad aria compressa.

5.1.2 Strumenti di misura ed analisi delle temperature

Le attrezzatura di colata sviluppate sono state dotate di un sistema di monitoraggio ed analisi delle temperature in staffa. Per l'acquisizione della temperatura si sono utilizzati crogioli standard (ATAS CUP) comunemente impiegati per l'analisi termica a bordo staffa in processi fusori di leghe ferrose. Come riportato nel cap. 3.2.1 si tratta di prodotti standard, costituiti da un crogiolo in sabbia refrattaria dotato di un foro in mezzeria, all'interno del quale è posta una termocoppia di tipo K(Chromel–Alumen), protetta da un piccolo tubo di quarzo. La termocoppia viene collegata ad un acquisitore che traduce il segnale e registra le temperature trasmettendole ad un computer sul quale è installato un software commerciali di analisi dei dati. Per esigenze dello stabilimento produttivo dove è stata effettuata la sperimentazione, si è scelto di impiegare questi prodotti standard come sonde per l'acquisizione termica all'interno dello stampo. Questa soluzione risulta semplice ed economica poiché utilizza componenti di facile reperibilità nel contesto di un impianto fusorio e non richiede l'impiego di tasselli aggiuntivi per il posizionamento delle termocoppie. Infatti, come si può vedere in figura 5.5 i crogioli, già collegati ai cavi di trasmissione del segnale, vengono semplicemente appoggiati sul modello in corrispondenza dei punti di misura prima della formatura dello stampo in sabbia. In figura 5.7 è riportato il risultato finale dopo formatura della staffa superiore, nella quale si può notare che i crogioli risultano solidali alla sabbia dello stampo. Per ognuna delle due attrezzature di colata, si è scelto di inserire 3 crogioli rappresentativi di zone interne (1), centrali (2) ed esterne (3) rispetto all'asse geometrico del getto. La scelta di queste posizioni è motivata dalla necessità di diversificare la distanza dei punti di misura dalla fonte di raffreddamento attivo.



Figura 5.7 – Crogioli standard per l'acquisizione delle temperature del getto. Tre punti di misura rispetto all'asse centrale del getto ed alla zona di raffreddamento attivo: 1) interno 2) centrale 3) esterno

Come riportato nel cap.3.2.3, l'impiego di questa strategia di posizionamento delle termocoppie risulta molto pratica, ma presenta alcune limitazioni intrinseche riguardo ai punti di misura raggiungibili. Infatti il crogiolo non può essere posizionato all'interno del getto bensì solo sulla superficie esterna dello stesso. Con questa strategia non è possibile misurare le temperature che si hanno nelle zone centrali massive del getto bensì le temperature che si hanno pochi cm sotto la superficie in corrispondenza delle zone di interesse. Durante le prime fasi del processo, quelle che interessano la solidificazione, le velocità di asportazione del calore nei punti di misura scelti saranno particolarmente alte in quanto la sabbia di crogiolo e stampo è ancora relativamente fredda. Le velocità di raffreddamento registrate in questa fase non saranno quindi rappresentative dei fenomeni che avvengono all'interno del getto durante la solidificazione. Tuttavia occorre evidenziare che uno degli scopi principali della sperimentazione è la valutazione dell'effetto delle velocità di

raffreddamento all'eutettoide sul contenuto di Perlite/Ferrite del getto. Dopo la fase di solidificazione si assiste generalmente ad una graduale diminuzione dei gradienti termici nel getto. Come visto nei capitoli precedenti, durante la trasformazione eutettoidica, le temperature fra centro e superficie del getto risultano quasi omogenee. In questa ottica, la scelta dei punti di acquisizione termica risulta del tutto adeguata allo scopo richiesto.
La misurazione diretta delle temperature all'interno del getto ha permesso la definizione delle condizioni di raffreddamento in funzione del sistema di raffreddamento attivo e la validazione dei risultati termici delle simulazioni FEM di processo.
Inoltre il crogiolo standard (ATAS CUP) è stato impiegato anche nella sua applicazione classica come strumento di analisi termica di un piccolo campione di lega colato a parte.

5.1.3 Colate sperimentali

Le attività di colata sono state effettuate presso le fonderie Global Casting di Magdeburg, Germany. Durante l'esperienza di colata (fig 5.8) sono state formate ed impiegate due attrezzature di colata in sabbia furanica verniciate con rivestimenti a base acquosa.
Ogni attrezzatura di colata è stata dotata di tre termocoppie per il monitoraggio delle temperature. L'acquisizione delle temperature all'interno dei getti è stata portata avanti per un tempo totale di 5 giorni, anche dopo la fase di destaffaggio, effettuato dopo circa 35 ore dal riempimento ad una temperatura media dei getti di 400-450°C.
Durante la prova sono stati monitorati costantemente parametri di processo quali la temperatura del bagno in siviera, modalità dei trattamenti di inoculazione e sferoidizzazione, nonché modalità e velocità di riempimento delle forme. Questi dati risultano di fondamentale importanza per la corretta impostazione della simulazione di colata.
La composizione chimica del bagno di lega dopo trattamento al magnesio, valutata attraverso quantometro, è riportata in tabella 5.1. Il sistema di raffreddamento attivo è stato alimentato mediante il collegamento all'impianto industriale ad aria compressa ad 8 bar.



Figura 5.8 - Esperienza di colata sperimentale con attrezzatura a raffreddamento attivo e monitoraggio delle temperature presso fonderie Global Casting, Magdeburg, Germany.

Tabella 5.1 - Misurazioni effettuate tramite quantometro della composizione chimica (wt%) del bagno di ghisa sferoidale impiegato nella colata sperimentale

Composizione Chimica	
C	3.59
Si	2.13
Mn	0.24
P	0.016
S	0.007
Mg	0.037
Cr	0.023
Ni	0.029
Mo	0.004
Cu	0.037
Al	0.016
Ti	0.005
Ce	0
Sn	0.006
Pb	0.002

5.1.4 Provini microstrutturali e meccanici

L'attrezzatura sperimentali a moduli termici differenziati è stata concepita per ottenere una diversificazione delle condizioni di raffreddamento della lega in funzione delle velocità di raffreddamento imposte tramite il sistema di raffreddamento attivo. Tuttavia le condizioni di raffreddamento non variano solo in funzione dalla distanza dal sistema di raffreddamento, ma anche in funzione della distanza dalla superficie del getto. Una campagna di analisi metallografica e di prove meccaniche del materiale colato risulta necessaria per valutare l'effettiva entità dei gradienti di microstruttura.

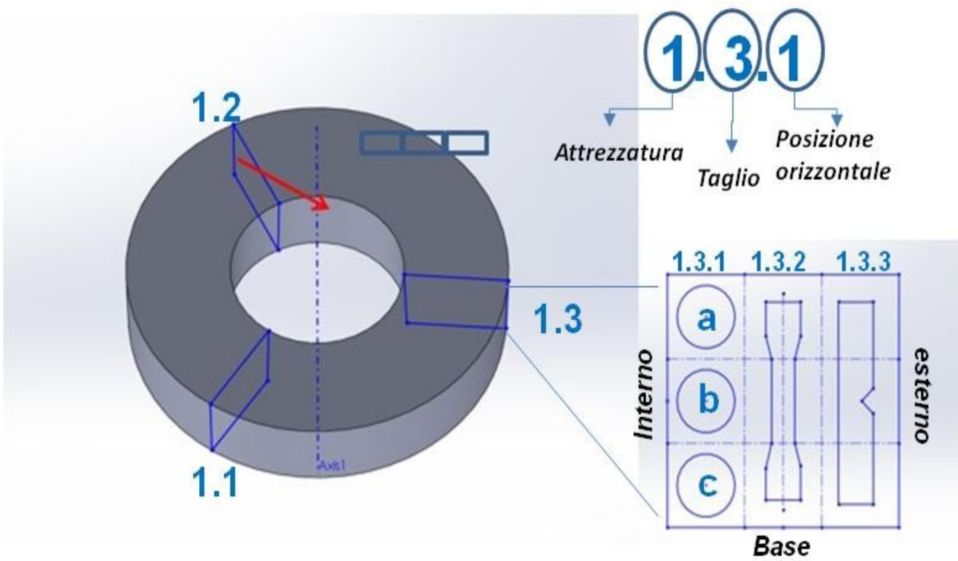
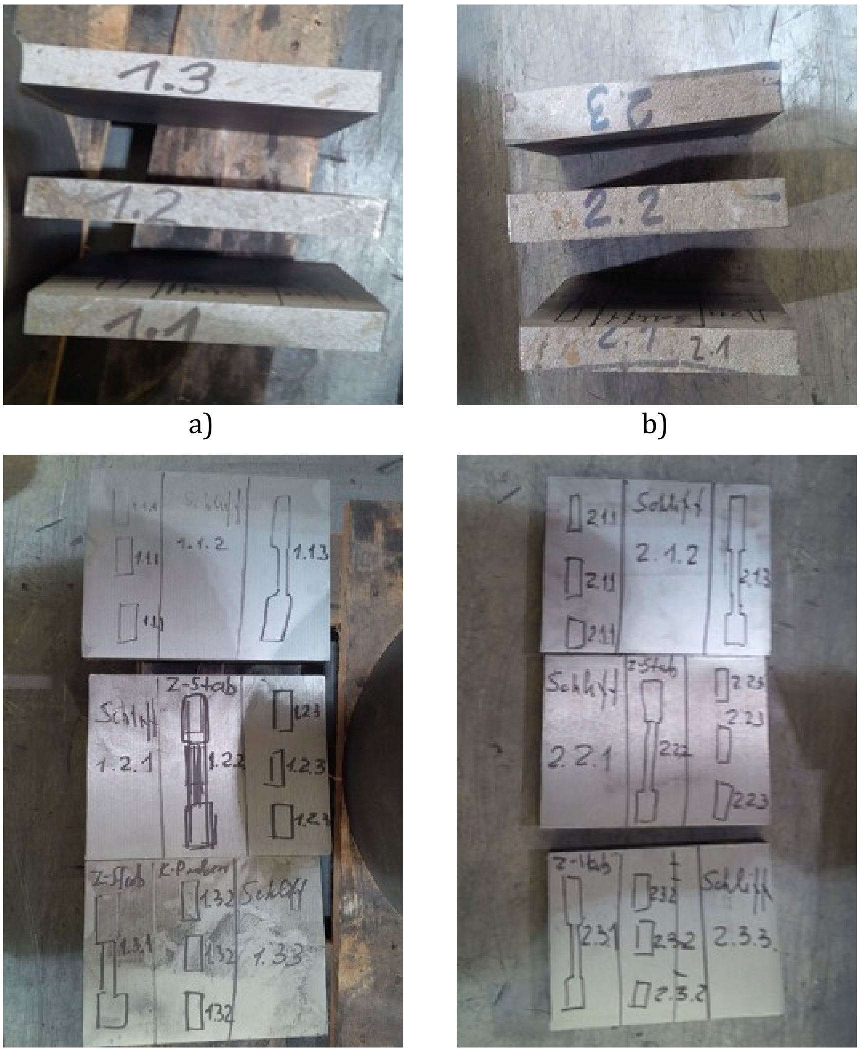


Figura 5.9 – Schema di estrazione del materiale di caratterizzazione per : analisi metallografica, prova di trazione, prova di resilienza. Denominazione x.y.z identificativa della posizione del punto misurato: x) attrezzatura, y) fetta, z) sezione verticale.



a) b)

c) d)

Figura 5.10 – Materiale di caratterizzazione per analisi metallografiche, prove di trazione, prove di resilienza. a) Fette da attrezzatura 1 di riferimento, b) fette da attrezzatura 2 a raffreddamento attivo, c) divisione fette da attrezzatura 1 in settori verticali, d) divisione fette da attrezzatura 2 in settori verticali.

In primo luogo è stato necessario individuare i punti più rappresentativi per l'indagine, cioè quelli che evidenziassero un maggior gradiente di caratteristiche microstrutturali. Si è quindi deciso di estrarre materiale per la caratterizzazione microstrutturale e meccanica in una matrice di punti distribuita sia in orizzontale (distanza dal sistema di raffreddamento) sia in direzione verticale

(zone massive centrali o zone periferiche inferiori e superiori). In figura 5.9 è riportato lo schema secondo il quale sono stati estratti e denominati i campioni di caratterizzazione.
Come visibile in figura 5.10 a e b , si sono tagliate tre fette di materiale da ognuno dei due getti (quello di riferimento identificato con il numero 1, quello a raffreddamento attivo con il 2) . Ogni fetta è stata a sua volta tagliata in tre settori verticali identificati con numerazione crescente in funzione della distanza dall'interno del getto (fig. 5.10c,d). Ogni settore verticale di ogni fetta è stata dedicato ad un diverso tipo di indagine:

- analisi micro strutturale
- prova di trazione
- prova di resilienza

Effettuando in ogni fetta diverse prove per diverse posizioni dei settori verticali, per ogni tipologia di indagine si sono ottenuti dati relativi a materiale proveniente da zone interne, centrali ed esterne.
Inoltre, per quanto riguarda le analisi microstrutturali, si sono distinte in ogni sezione verticale tre ulteriori zone: a)superiore, b)centrale, c)inferiore. Dopo spianatura e levigatura meccanica con carte abrasive, si sono effettuate analisi metallografiche dei campioni per valutare le informazioni relative alla fase grafitica. In seguito, si è effettuato un attacco dei campioni con reattivo chimico Nital2 col fine di valutare le caratteristiche microstrutturali della matrice metallica. Si sono ottenuti dati relativi alle seguenti proprietà microstrutturali: densità e morfologia dei noduli di grafite, composizione della matrice metallica (Ferrite e Perlite percentuali).
Per quanto riguarda le caratteristiche del software di simulazione di colata e previsione delle microstrutture impiegato (ProCast, EsiGroup), si rimanda al capitolo 2.5.

5.2 RISULTATI DELLE MISURAZIONI SPERIMENTALI

5.2.1 Curve di raffreddamento ed analisi termica

L'andamento delle temperature acquisite in sei punti di misurazione nei getti è riportato nelle figure 5.11 e 5.12. L'acquisizione delle temperature all'interno dei getti è stata portata avanti per un tempo totale di 5 giorni, anche dopo la fase di destaffaggio, effettuato dopo circa 35 ore dal riempimento ad una temperatura media dei getti inferiore ai 400°C. Il segnale di temperatura relativo alla attrezzatura 1 di riferimento (fig. 5.11) ha subito evidenti perturbazioni, probabilmente a causa di un danneggiamento dei cavi di trasmissione del segnale o delle termocoppie stesse. E' stato comunque possibile ottenere almeno una curva di raffreddamento con segnale non disturbato ed alcuni tratti validi anche per le altre due termocoppie. I segnali di temperatura relativi all'attrezzatura con raffreddamento attivo presentano solo lievi disturbi (fig. 5.12). In generale si registrano piccole differenze di temperatura fra i diversi punti di misura.

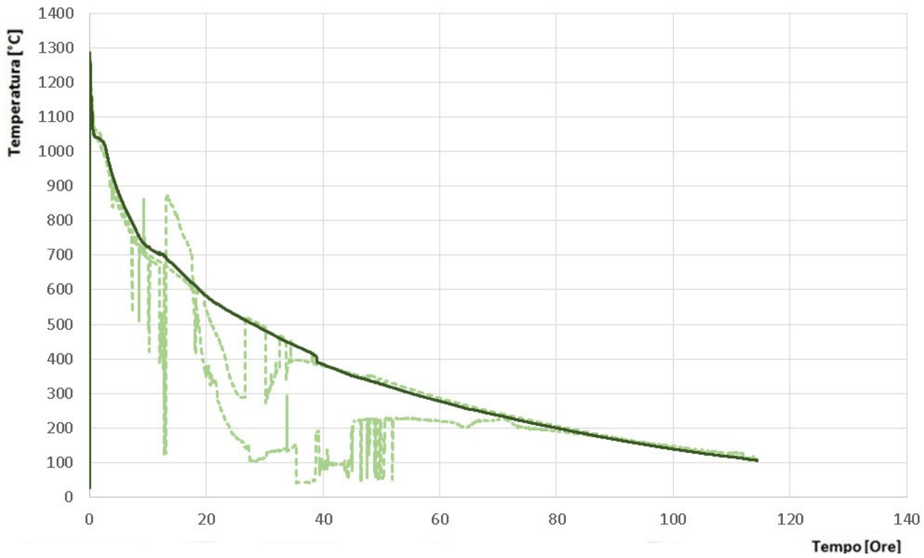


Figura 5.11 - Andamento delle temperature della lega registrato nei tre punti di misura posti nel getto 1 colato nell'attrezzatura sperimentale di riferimento.

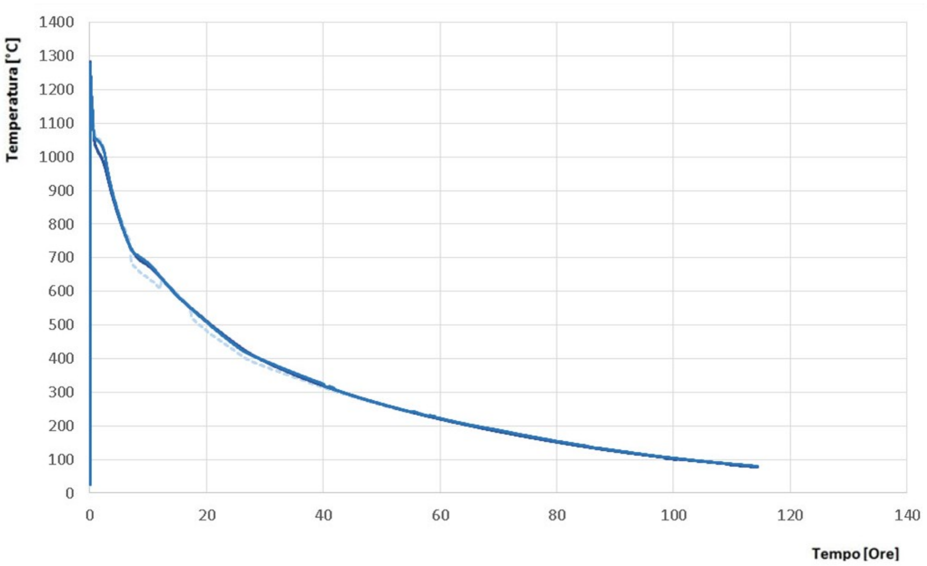


Figura 5.12 - Andamento delle temperature della lega registrato nei tre punti di misura posti nel getto 2colato nell'attrezzatura sperimentale a raffreddamento attivo.

In figura 5.13 si riporta il confronto fra le temperature registrate nelle nei punti di misura T2 relativi alle zone centrali nelle due diverse attrezzature nelle prime 5 ore, durante le quali avviene la solidificazione. Per entrambe le curve si osserva un primo leggero cambio di pendenza fra i 1160 e i 1140°C, associabile alla fase di solidificazione della lega nel crogiolo impiegato per il posizionamento delle termocoppie. Gli andamento in questa fase sono comunque coerenti con le considerazioni fatte su questa metodologia di monitoraggio delle temperature effettuate nel cap. 3.2.3. A causa della posizione periferica dei punti di misura rispetto ai punti caldi del getto, la fase di solidificazione delle zone massive del getto si osserva in maniera indiretta, con una fase di stasi intorno ai 1040°C dovuta al passaggio del calore latente rilasciato attraverso le zone periferiche del getto. Da questo tipo di monitoraggio si possono ricavare poche informazioni sulle temperature caratteristiche a cui avvengono i fenomeni di solidificazione della lega, ma può comunque fornire informazioni utili sui tempi di solidificazione all'interno del getto.

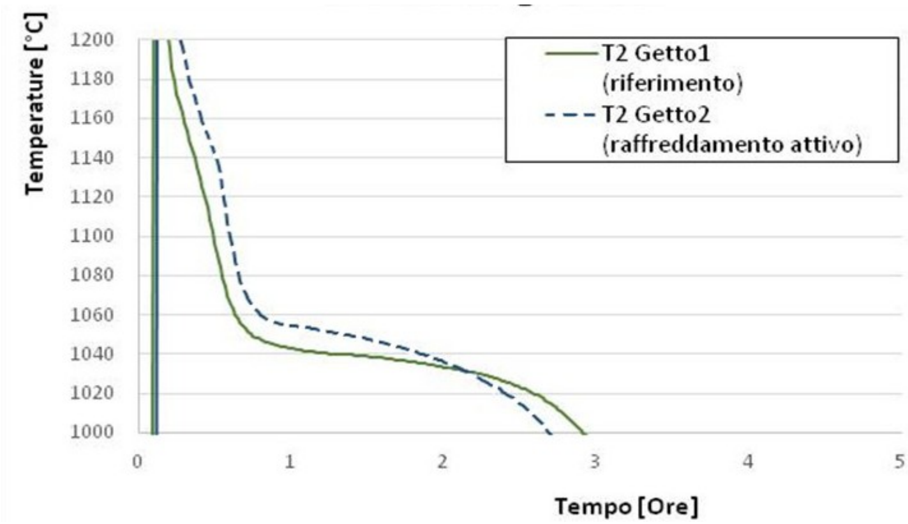


Figura 5.13 - Andamento delle temperature della lega registrato nei punti di misura T2 relativi alle zone centrali dei getti 1 e 2 colati rispettivamente nell'attrezzatura sperimentale di riferimento e a raffreddamento attivo. Dettaglio sulla fase di solidificazione.

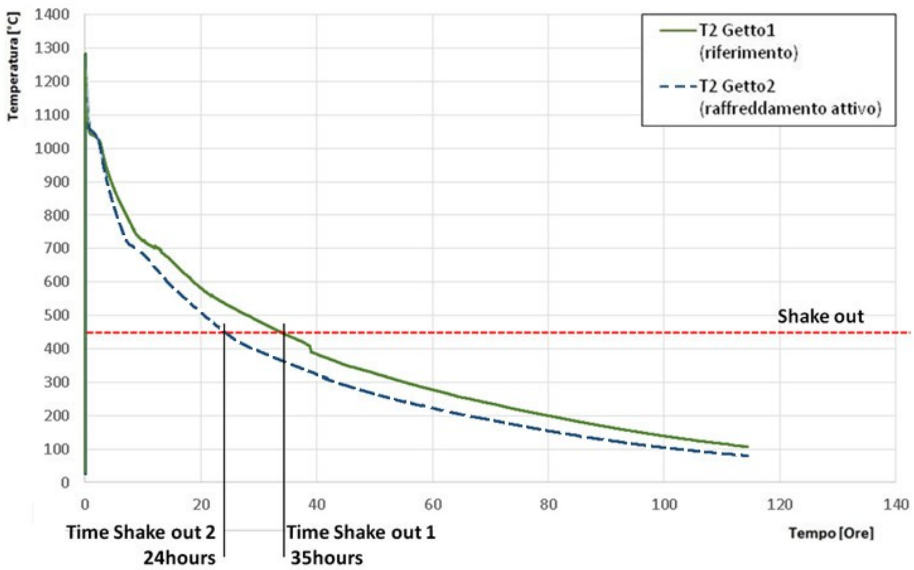


Figura 5.14 - Andamento delle temperature della lega registrato nei punti di misura T2 relativi alle zone centrali dei getti 1 e 2 colati rispettivamente nell'attrezzatura sperimentale di riferimento e a raffreddamento attivo. Possibili tempi di destaffaggio (shake out).

In figura 5.14 si riporta il confronto fra le temperature registrate nelle due diverse attrezzature durante tutto il processo. Si registrano poche differenze fra le temperature dei due getti durante la fase di solidificazione. Al contrario, dopo la solidificazione l'effetto del raffreddamento attivo è evidente. Questi andamenti confermano l'efficacia dell'attrezzatura impiegata ed il raggiungimento dell'obiettivo di variazione delle velocità di raffreddamento in particolare durante le fasi di trasformazione eutettoidica. Il getto 2 con raffreddamento attivo raggiunge la temperatura di 450°C (temperatura sufficiente per un destaffaggio) in 24 ore contro le 35 dell'attrezzatura di riferimento. Si tratta di un guadagno di 9 ore sui tempi di destaffaggio corrispondente ad un riduzione intorno al 30% sui tempi del processo di colata, con evidenti vantaggi di costi.

5.2.2 Microstrutture e Proprietà meccaniche

In tabella 5.2 si riporta una panoramica generale dei risultati derivanti dalle analisi microstrutturali con microscopio ottico. Per ogni analisi metallografica, effettuata sui campioni estratti dai getti denominati secondo lo schema in fig. 5.9 e 5.10, sono riportati i valori dei principali parametri microstrutturali. Le microstrutture sono state valutate secondo la norma ISO 945-1 [100] mediante confronto visivo con immagini di riferimento.
Per i campioni relativi al getto 1 di riferimento, la categoria di dimensione dei noduli di grafite maggiormente riscontrata è la 5 (diametri fra 0.06 e 0.12mm) con una media del 42% dei noduli, seguita dalla categoria 6 (diametri fra 0.03 e 0.06mm) con una media del 37% dei noduli. Le categorie sono definite nelle norme sopracitate [100] e riportate anche in tab. 5.2. Per i campioni relativi al getto 2 con raffreddamento attivo, la categoria di dimensione dei noduli di grafite maggiormente riscontrata è invece la 6 (diametri fra 0.03 e 0.06mm) con una media del 49% dei noduli, seguita dalla categoria 5 (diametri fra 0.06 e 0.12mm) con una media del 34% dei noduli. Quindi, in media, la dimensione dei noduli di grafite diminuisce nel getto 2, confermando un effetto di aumento delle velocità di raffreddamento dovuto al sistema di raffreddamento attivo impiegato. Risulta invece di

difficile interpretazione una valutazione della variazione di questo parametro in funzione della distanza dal sistema di raffreddamento.

Tabella 5.2 – Risultati delle analisi metallografiche effettuate sui campioni estratti denominati secondo fig. 5.9 e 5.10. Valori di dimensione e forma della grafite e percentuale di ferrite e perlite nella matrice metallica riportati secondo la norma ISO 945-1 [100]

Provino	**Dimensione Grafite (%) (range in mm)**						**Forma grafite (%)**				**Matrice Metallica**	
	Min. *Max.*	**8** *0.015*	**7** *0.015* *0.03*	**6** *0.03* *0.06*	**5** *0.06* *0.12*	**4** *0.12* *0.25*	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**Ferrite (%)**	**Perlite (%)**
1.1.2 A		2.5	2.3	46	40.5	8.7	3.4	3.7	49.8	43.1	85	15
1.1.2 B		1.7	7.3	64.2	21.5	5.3	0.3	0.2	37.7	61.8	91	9
1.1.2 C		1.7	2.7	19.9	53.8	22.9	0.3	5	75.2	19.5	74	26
1.2.1 A		2.1	4.8	44.4	40.6	8.1	5.5	0	62.6	31.9	93	7
1.2.1 B		3	8.3	31.6	40.8	16.3	5	2	75.5	17.5	84	16
1.2.1 C		2.7	5.8	24.8	55.3	11.4	0.5	1.5	71.6	26.4	78	22
1.3.3 A		1.8	3.2	36.9	41.8	16.3	1.2	0.9	67.5	30.4	83	17
1.3.3 B		1.1	4	47.1	30.3	17.5	0.2	0.8	51.5	47.5	87	13
1.3.3 C		1.4	1.9	22	52.4	22.3	0.4	6.5	69.2	23.9	83	17
Media		**2**	**4**	**37**	**42**	**14**	**2**	**2**	**62**	**34**	**84**	**16**
2.1.2 A		1.8	5.2	45.8	47.2	0	4.9	0	71	24.1	84	16
2.1.2 B		2.6	7	59.6	18.1	12.7	3.7	0.4	66.2	29.7	86	14
2.1.2 C		2.8	3.3	29.8	53.3	10.8	4	2.5	65.4	28.1	80	20
2.2.1 A		2.7	9.4	55.8	29.3	2.8	7.9	0	64.7	27.4	90	10
2.2.1 B		2.7	10.4	56.9	25.1	4.4	3.5	1.3	67.5	27.7	83	17
2.2.1 C		2.3	3.8	32.5	52.8	8.6	2.9	0.2	82.8	14.1	82	18
2.3.3 A		3.1	8.3	67.1	17.7	3.8	5.1	1.5	83.3	10.1	90	10
2.3.3 B		2.2	3.1	28.5	48.2	18	7.8	4.4	82.3	5.5	77	23
2.3.3 C		3.6	12.1	63	16.8	4.5	7.2	0.1	63.2	29.5	90	10
Media		**3**	**7**	**49**	**34**	**7**	**5**	**1**	**72**	**22**	**85**	**15**

Per quanto riguarda la forma dei noduli grafitici, osservando i dati di tab. 5.2, la forma maggiormente riscontrata è la V seguita dalla VI. Sempre secondo le ISO 945-1, queste due categorie sono considerate caratteristiche di ghise sferoidali. Nel getto 2 si riscontra un piccolo aumento della percentuale di noduli di forma V, leggermente più deformata rispetto alla forma sferica ma comunque all'interno delle categorie relative alla ghisa sferoidale. Questo fatto è probabilmente

imputabile a fenomeni di evanescenza del magnesio intercorsi fra la prima e la seconda colata.
La composizione della matrice metallica è uno dei parametri microstrutturali di maggiore interesse nel presente lavoro. Il contenuto di perlite deve rimanere basso se si vuole rimanere entro i limiti di proprietà meccaniche richieste solitamente per questi materiali. Come visto nel cap. 2.4, un eccessivo aumento delle velocità di raffreddamento all'eutettoide porta a trasformazioni metastabili con l'aumento della formazione di perlite. Tuttavia, se si osservano i dati medi relativi al contenuto di perlite in tab. 5.2, si nota che l'impiego di raffreddamento attivo non ha portato ad un aumento generale della perlite, anzi se ne osserva una leggerissima diminuzione. Questo fatto può essere imputabile anche ad un certo fenomeno di bilanciamento degli effetti pro-perlite dell'aumento delle velocità di raffreddamento all'eutettoide con gli effetti pro-ferrite dell'affinamento dei grani (dovuto all'aumento delle velocità di raffreddamento all'eutettico) riscontrati nelle micrografie del getto 2. In tabella 5.3 si riportano i dati , già riportati in tab. 5.2, esclusivamente per la % di perlite ed ordinati secondo settori verticali per evidenziare la distanza dalla zona di applicazione del raffreddamento attivo.

Tabella 5.2 – Perlite % - Confronto fra i valori relativi ai due getti a diverse distanze dal sistema di raffreddamento attivo. Provini metallografici disposti secondo lo schema in fig. 5.9.

Contenuto di Perlite [%] della matrice metallica						
Attrezzatura	**1 - Riferimento**			**2 – Raffreddamento attivo**		
Settore	Interno	Centrale	Esterno	Interno	Centrale	Esterno
	7	15	17	10	16	10
	16	9	13	17	14	23
	22	26	17	18	20	10
Media settore verticale	15	16.7	15.7	15	16.7	14.3
Media totale getto		15.8			15.3	

Se si mettono a confronto i rispettivi settori verticali, a causa di una marcata variabilità dei dati singoli, non è possibile individuare un andamento coerente delle microstrutture in funzione dell'influenza del

raffreddamento attivo. La variabilità dei dati è probabilmente imputabile alla variazione delle condizioni che regolano altri fenomeni complessi che avvengono all'interno del getto. In particolare, per getti di grandi dimensioni, le dinamiche di convezione della lega durante la solidificazione, insieme a fenomeni associati di macrosegregazione e flottazione grafitica, sono fattori che hanno una forte influenza sulle microstrutture finali e sulle proprietà meccaniche del getto. Se si confrontano le medie dei singoli settori, i valori del settore più vicino al raffreddatore e di quello centrale risultano praticamente invariate nei due getti, confermando in parte le precedenti considerazioni sull'influenza dell'affinamento del grano e di altri fenomeni di convezione e macrosegregazione. In conclusione, si può affermare che il livello di raffreddamento attivo impiegato non ha portato ad un aumento sensibile della percentuale di perlite nella matrice metallica. Per individuare e quantificare l'entità dell'influenza dell'aumento della velocità di raffreddamento, in particolare quella eutettoidica, in una attrezzatura di questo tipo sarebbe stato necessario effettuare una serie ulteriore di prove con asportazioni di calore maggiori, magari con altre metodologie come circuiti di raffreddamento ad acqua o ad olio. Altre prove di interesse potevano essere effettuate variando l'entità del raffreddamento nel tempo all'interno dello stesso processo, ad esempio cambiando solo la velocità di raffreddamento in fase solida.
Nelle figure 5.16 e 5.17 si riportano le immagini al microscopio ottico effettuate sui campioni metallografici estratti secondo lo schema in fig. 5.9 e 5.10. rispettivamente per il getto 1 (riferimento) ed il getto 2 (raffreddamento attivo). In generale, il materiale analizzato si presenta come una ghisa sferoidale a matrice ferritica con alcune isole perlitiche. Alcune di queste micrografie sono state scelte in quanto rappresentative di alcuni dei difetti dovuti ai fenomeni sopracitati. In particolare, oltre a zone con grafite alterata, si possono riscontrare zone in cui le aree perlitiche presentano una distribuzione che tende a stratificarsi lungo delle bande, fatto probabilmente imputabile alla forte stratificazione di zone a diverse concentrazioni di elementi minori perlitizzanti (macrosegregazione). L'influenza delle dinamiche di raffreddamento sui fenomeni di macrosegregazione congiunti ai fenomeni di convezione che avvengono in getti di grande spessore di

ghisa sferoidale è un argomento, ancora non ampiamente studiato in letteratura, che meriterebbe un approfondimento anche tramite campagne dedicate di valutazione sperimentale.

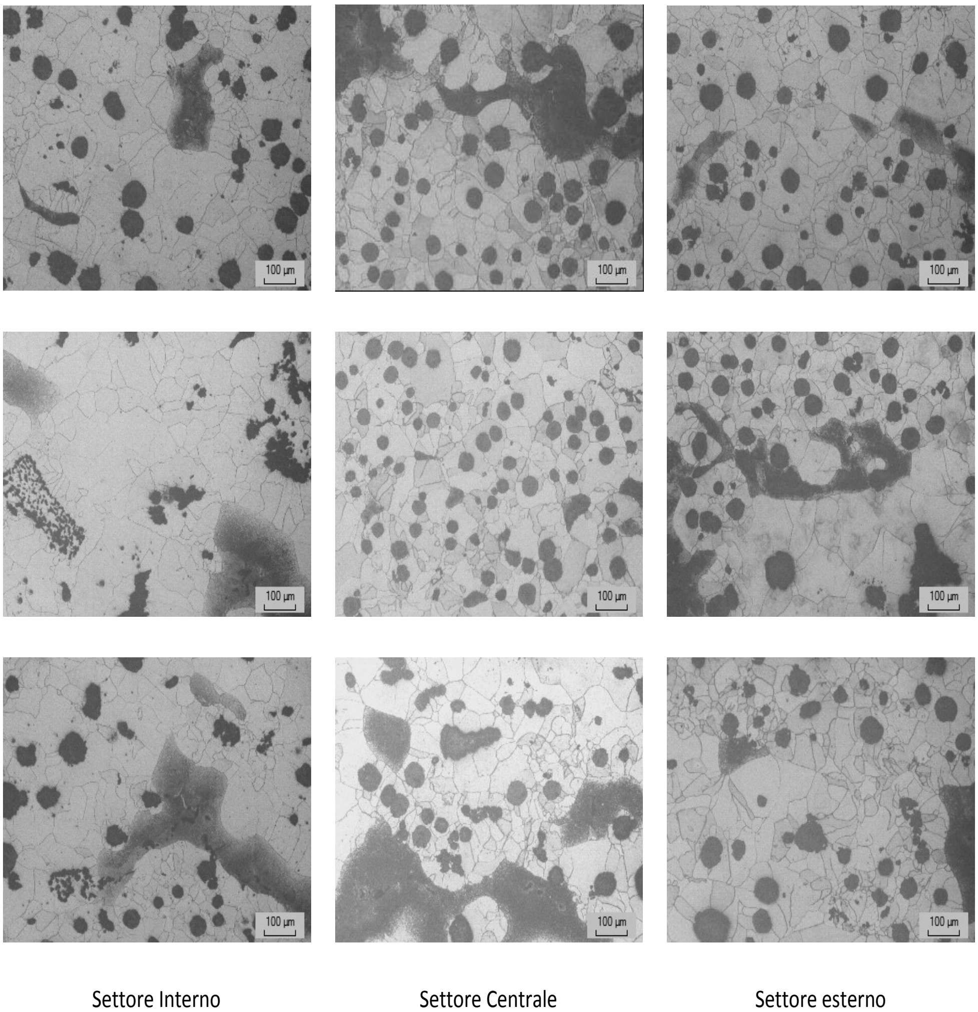


Figura 5.16 - Getto 1 (Riferimento) - Immagini al microscopio ottico rappresentative delle microstrutture di ghisa sferoidale disposte secondo lo schema in fig. 5.9 e 5.10.

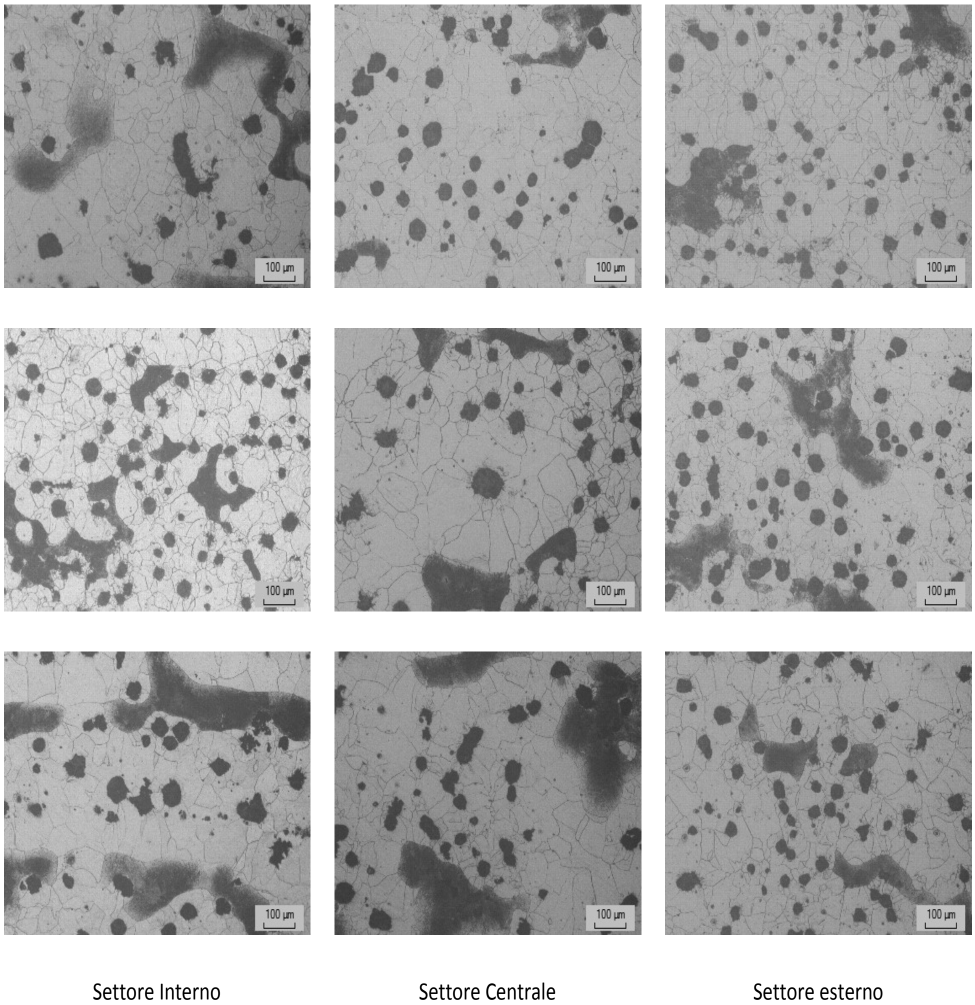


Figura 5.17 - Getto 2 (Raffreddamento Attivo) - Immagini al microscopio ottico rappresentative delle microstrutture di ghisa sferoidale disposte secondo lo schema in fig. 5.9

Infine, in tabella 5.4 si riportano i valori di proprietà meccaniche misurate nei diversi punti di controllo dei getti riportati con la denominazione di fig. 5.9 e 5.10. Anche in questo caso l'interpretazione dei dati risulta difficile a causa della variabilità elevata dei dati. Inoltre si tratta solo di dati di verifica singoli, senza ripetizione della misurazione nello stesso punto. I dati di resistenza massima e di snervamento a trazione non presentano differenze significative. In alcuni dei punti del getto 2 si può notare un abbassamento

dell'allungamento di rottura a trazione e della resilienza. Questo comportamento a rottura più fragile in alcuni punti del getto sottoposto a raffreddamento attivo può dipendere dal generico aumento delle velocità di raffreddamento, ma anche da svariati altri fattori, fra i quali l'aleatorietà della misura e l'aumento riscontrato dell'irregolarità della morfologia dei noduli, dovuto a fenomeni di evanescenza del magnesio fra una colata e l'altra.
In generale, la variabilità riscontrata conferma la forte dipendenza delle proprietà meccaniche dalle difettologie quali segregazione, presenza di zone con grafite degenerata o di composti indesiderati.

Tabella 5.4 - Risultati delle prove meccaniche di trazione e di resilienza effettuate sui campioni estratti dai getti denominati secondo lo schema in fig. 5.9 e 5.10. Rs = carico di snervamento a trazione, Rm = carico di rottura a trazione, A = allungamento percentuale di rottura a trazione, Av = energia assorbita mediante prova di Charpy a -20°C

Sample no.	Rs (N/mm^2)	Rm (N/mm^2)	A (%)	Av (J) -20°C		
Tensile Test						
1.1.3 outside	242	379	16			
1.2.2 middle	248	379	16			
1.3.1 inside	261	380	17,9			
2.1.3 outside	245	381	12,8			
2.2.2 middle	242	381	15,4			
2.3.1 inside	257	382	11,5			
Impact Test						
1.2.3 outside				14	14	12
1.3.2 middle				12	13	10
1.1.1 inside				9	11	6
2.2.3 outside				12	14	14
2.3.2 middle				10	8	12
2.1.1 inside				8	8	7

5.3 RISULTATI NUMERICI E CONFRONTO CON MISURAZIONI SPERIMENTALI

Le simulazioni numeriche del processo di colata sono state effettuate con il software commerciale ProCast (EsiGroup) secondo le modalità già descritte nel capitolo 4. Il raffreddamento attivo è stato modellato mediante l'imposizione di una condizione al contorno di convezione forzata in aria a temperatura ambiente (20°C). Si è impiegato un coefficiente di scambio termico di 500 W/m^2K, dedotto da comparazione con casi similari e validato attraverso confronto con gli andamenti delle temperature misurati.

In figura 5.17 si riporta come esempio il confronto fra gli andamenti di temperature registrati e previsti nel punto di misura 3 dei due getti colati.

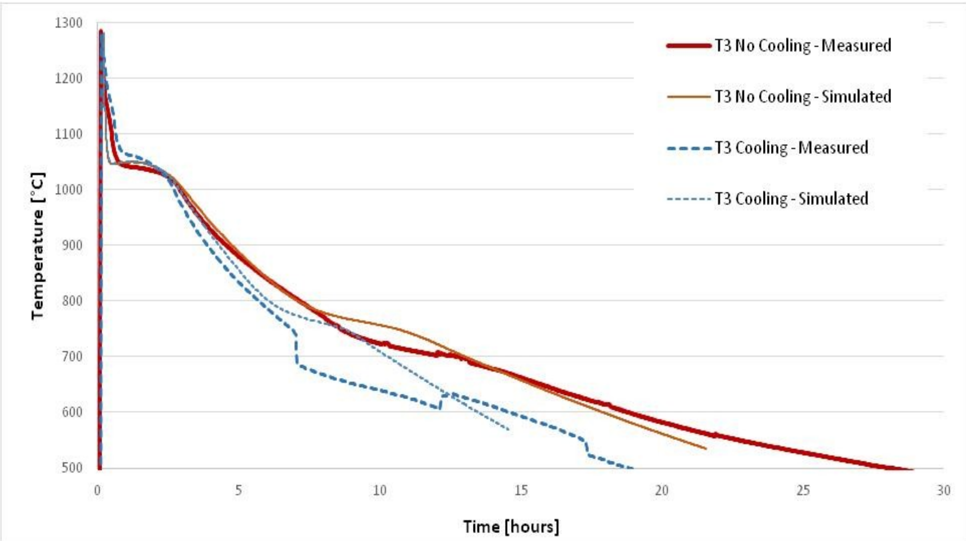


Figura 5.17 – Confronto fra andamenti di temperature registrati e previsti nella punto di misura 3 dei due getti colati.

L'andamento delle temperature registrate nel getto con raffreddamento attivo presenta alcuni disturbi del segnale. Si evidenziano alcune discrepanze nella previsione delle temperature di trasformazione eutettoidica. Questo fatto evidenzia la necessità di

caratterizzazioni delle proprietà termo fisiche della lega più accurate nell'intorno di temperature di eutettoide.
In figura 5.18 si riporta un dettaglio delle curve di raffreddamento presentate durante le prime fasi del processo. Dopo la solidificazione le pendenze delle curve previste mostrano una buona corrispondenza con quelle misurate, verificando la buona impostazione delle caratteristiche termo-fisiche dei materiali nel software di simulazione.

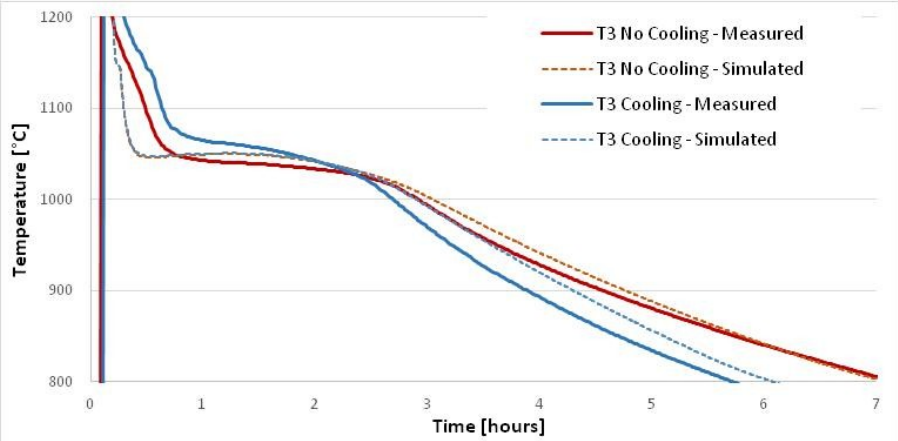


Figura 5.18 - Confronto fra andamenti di temperature registrati e previsti nella punto di misura 3 dei due getti colati. Dettaglio sulle prime fasi del processo.

Si nota una certa discrepanza nella previsione delle temperature durante la solidificazione , in particolare nelle prime fasi del fenomeno. Questa discrepanza è in parte dovuta alle problematiche già esposte nel capitolo 3.2.3 riguardo alla scelta di punti di controllo per le temperature in punti periferici del getto. Tuttavia si evidenzia un ulteriore problematica relativa alla previsione delle curve di raffreddamento in fase liquida. In particolare si nota che le curve misurate, in questa fase, presentano una pendenza nettamente inferiore rispetto a quella delle curve previste, le quali giungono a temperatura di solidificazione più rapidamente di quanto non accada in realtà. Questa considerazione permette di evidenziare uno dei principali limiti dello strumento di simulazione impiegato, che non tiene conto del movimento della lega dovuto a fenomeni convettivi durante la solidificazione. Questo movimento rallenta i tempi di solidificazione, in particolare nelle zone periferiche superiori,

direttamente interessate dal fenomeno, nelle quali si è effettuata la misura delle temperature. Come riportato nel capitolo 2 , esiste la possibilità di effettuare simulazioni numeriche, accoppiate a modelli microstrutturali, in cui gli elementi finiti siano aperti sia al trasporto di energia termica che a quello di massa durante la solidificazione (two velocity models). Si sottolinea ancora come l'impostazione di un calcolo di questo tipo, accoppiato all'impostazione di modelli di calcolo dei fenomeni cinetici di nucleazione ed accrescimento delle microstrutture (nonché alle equazioni di trasporto delle stesse attraverso gli elementi dell'interno dominio di calcolo) risulti molto oneroso a livello di tempi di calcolo. Per questa ragione, nelle attività di simulazione effettuate, si è sempre ignorato il contributo relativo ai fenomeni convettivi durante le fasi di solidificazione della lega. Nel campo della simulazione di getti di piccolo-medio spessore, come ad esempio nell'esperienza del cap. 4, questa approssimazione è risultata largamente accettabile, come dimostrano i confronti fra i risultati misurati e previsti relativi non solo alle temperature di processo, ma anche alle caratteristiche microstrutturali e meccaniche. Nel caso di getti di grandi dimensioni però, l'influenza dei fenomeni convettivi della lega sulle dinamiche di solidificazione della stessa risulta più influente, aumentando di fatto il grado di incertezza dovuto a questa approssimazione.

In conclusione non sono risultate riscontrabili particolari influenze della velocità di raffreddamento sulla microstruttura nei campi di variazione applicata, mentre si è riscontrata una forte influenza dovuta a fenomeni di segregazione e convezione in fase di solidificazione. Di conseguenza i risultati di previsione delle microstrutture non hanno trovato un buon riscontro con l'andamento dei dati misurati e sono risultati poco rappresentativi della variazione applicata di velocità di raffreddamento.

Nonostante questo considerazioni, per quanto riguarda i dati di simulazione termica, si può riscontrare una buona corrispondenza fra andamenti misurati e previsti delle temperature, in particolare nella previsione dei tempi di processo e delle velocità di raffreddamento in fase solida. L'applicazione del raffreddamento attivo risulta correttamente considerata nella previsione delle temperature di processo.

5.4 CONCLUSIONI

Le attività effettuate hanno permesso la definizione di un sistema di raffreddamento attivo di semplice concezione in grado di diminuire del 30% i tempi di processi di colata di getti di ghisa sferoidale di grandi dimensioni. A fronte di una diminuzione dei tempi e quindi dei costi, si è confermato il mantenimento delle proprietà specifiche richieste dei getti attraverso una campagna di analisi microstrutturali e prove meccaniche.
Il confronto fra le temperature previste e misurate ha permesso la validazione degli strumenti numerici impiegati. Infatti il codice di calcolo si è rivelato in grado di valutare l'effetto di strumenti di raffreddamento attivo sulle dinamiche di solidificazione, su temperature e tempi dell'intero processo in colate di getti di ghisa sferoidale di grandi dimensioni. Questi strumenti possono essere impiegati in altri casi di interesse industriale per valutare l'entità del raffreddamento che si intende applicare e raggiungere risultati similari in termini di diminuzione dei tempi di processo a parità di caratteristiche microstrutturali e meccaniche finali del getto.
Nel campo della simulazione numerica di processi di getti di ghisa sferoidale di grandi dimensioni, l'impiego di strumenti numerici in grado di considerare il contributo dei fenomeni di convezione della lega durante le prime fasi di solidificazione potrebbe portare ad una migliore comprensione e previsione delle microstrutture e difettologie che si possono presentare all'interno dei getti, evitandone, in alcuni casi lo scadimento delle proprietà meccaniche.

CAPITOLO 6 - CONCLUSIONI

Le attività svolte hanno portato ad una caratterizzazione numerico-sperimentale di processi di colata in sabbia di ghisa sferoidale. In primo luogo è stata effettuata un'indagine bibliografica approfondita per comprendere appieno le problematiche relative ai processi tecnologici di fusione ed all'influenza dei parametri di processo sulle proprietà microstrutturali e meccaniche del prodotti finiti. Questa indagine si è concentrata in particolare sugli strumenti numerici di simulazione dei processi fusori e di previsione delle microstrutture.

Le attività sperimentali hanno portato alla definizione di attrezzature di colata per la caratterizzazione di leghe in condizioni di raffreddamento controllate rivolte alla differenziazione e alla misura delle condizioni di processo ed atte a validare campagne di simulazione numerica. Le metodologie individuate per il controllo diretto o indiretto delle condizioni di processo, in particolare attraverso l'imposizione di velocità di raffreddamento prestabilite, presentano proficue possibilità di impiego nel miglioramento di processi produttivi industriali. Inoltre sono stati progettati ed impiegati diversi sistemi di monitoraggio stampi per l'acquisizione delle curve di raffreddamento e l'analisi termica all'interno di getti anche di grandi dimensioni. L'attività sperimentale ha permesso la produzione di campioni di materiale aventi microstrutture e proprietà meccaniche differenziate, le quali sono state misurate attraverso campagne di analisi metallografica e di prove meccaniche.

L'analisi dei dati misurati relativi alle microstrutture ha confermato l'effetto dei parametri di processo considerati, in particolare le velocità di raffreddamento nelle diverse fasi del processo, su proprietà microstrutturali quali distribuzione, dimensioni e morfologia della fase grafitica nonché sulla composizione della matrice metallica in termini di contenuto di ferrite e perlite. L'indagine è stata condotta su un ampio intervallo di condizioni di processo, evidenziando, con l'aumento delle dimensioni dei getti, un influenza sempre più forte di fenomeni di macrosegregazione e convezione della lega sulle microstrutture e

difettologie dei getti e di conseguenza sulle loro proprietà meccaniche finali.
Gran parte delle attività è stata dedicata alla definizione ed all'impiego, attraverso un continuo processo iterativo di validazione mediante dati sperimentali, di strumenti numerici avanzati di simulazione di processo, nei quali sono implementati modelli empirico-analitici e correlazioni sperimentali per la previsione delle proprietà termo-fisiche dei materiali, delle microstrutture e delle proprietà meccaniche. In particolare, il confronto con l'acquisizione e l'analisi termica in diversi punti dell'attrezzatura ha permesso la validazione dei modelli di caratterizzazione termo-fisica della lega individuando le temperature notevoli associabili alle trasformazioni metallurgiche in funzione delle condizioni di processo. I confronti fra indagini micrografiche e risultati numerici hanno permesso di validare i modelli di previsione della microstruttura su un ampio intervallo di condizioni di processo individuando anche i valori più adatti di alcune delle costanti sperimentali che entrano a far parte di queste formulazioni. Tuttavia, dai riscontri sperimentali, emerge la necessità di un ulteriore sviluppo nella modellazione dei processi fusori di getti di ghisa sferoidale di grande spessore per permettere la valutazione delle dinamiche e degli effetti dei fenomeni di fenomeni di convezione della lega durante la sua solidificazione e di quelli di segregazione associati.
L'impiego di strumenti affidabili di simulazione delle dinamiche del processo fusorio e di previsione delle microstrutture permette di ottenere, attraverso l'impiego di correlazioni sperimentali, una stima di difettologie e proprietà meccaniche nelle diverse parti getti, con evidenti ricadute pratiche sulle possibilità di ottimizzazione del processo produttivo e di miglioramento della qualità del relativo prodotto. I dati di previsione delle proprietà meccaniche locali possono venire impiegati una analisi strutturale del componente più accurata, in un approccio alla progettazione integrata del prodotto e del relativo processo produttivo.

BIBLIOGRAFIA

[1] J.A.Danzinger, M.Rappaz. Solidification, EPFL Press (2009)

[2] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, J.Wiley and Sons, New York (1966)

[3] C. Beckermann. Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI, T.S. Piwonka, V.Voller and L.Katgerman, eds.,TMS, Warrendale, PA (1993)

[4] S.V. Patankar. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisfere Publ. Corp. Washington D.C. (1980)

[5] G.D.Raithby, G.E. Schneider, in Minkowycz W.J. et al (eds.), Handbook of Numerical Heat Transfer, J. Wiley, New York, (1988)

[6] K.C. Mills. Recommended values of thermophysical Properties for selected commercia alloys, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, (2002)

[7] D.M. Stefanescu. Modeling for casting and solidification processing -chapter 5, edited by Kuang-O Yu, RMI Titanum Company, Niles, Ohio (2001)

[8] S.Chang, D.M. Stefanescu, Metall Mater Trans A, 27A :2708, (1996)

[9] E. Scheil. Z Metallk 34:70, (1942)

[10] H.D. Brody, M.C. Flemings. Trans Met Soc AIME 236:615, 1966

[11] H. Gaye, C.H.P Lupis. Computer calculations of multicomponent phase diagrams, Scripta Metallurgica, 4-9 1970, pp. 685–691

[12] P.N. Quested, A.T. Dinsdale, J.A. Robinson, K.C. Mills. The Prediction of Thermophysical Properties and Solidification Path of commercial Alloys, CMMT(A), Vol.257 (2000).

[13] CALPHAD, http://www.calphad.org/

[14] Thermo-Calc Software, http://www.thermocalc.se/

[15] D.M. Stefanescu, C Kanetkar. In: H Fredriksson (ed.). State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes, Les Ulis, France: Les Edition de Physique, (1986), p 255.

[16] P. Thevoz, J.L. Desbioles, M Rappaz. Metall Trans A, 20A:311, (1989)

[17] C.Y. Wang, C. Beckerman, Metall Trans A 27A:2754. (1996)

[18] J. Ni, C. Beckerman, Metall Trans B 22B:349 (1991)

[19] C.S. Kanetkar, I.G. Chen, D.M. Stefanescu, N. EL-Kaddah. Trans ISIJ 28:860, (1988).

[20] M. Avrami. Kinetics of Phase Change II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, Journal of Chemical Physics 8 (2) (1940), pp. 212–224

[21] M. Avrami. Kinetics of Phase Change III Granulation, Phase Change and Microstructure, Journal of Chemical Physics 9 (2), (1941) pp. 177–184

[22] M. Rappaz, P Thevoz. Acta Metall 35:1487,2929, (1987)

[23] L. Nastac, D.M. Stefanescu. In: C. Beckermann et al. , Micro/Macro Scale Phenomena in Solidification, New York: ASME, (1992) p.27.
[24] W. Kurz, D.J. Fisher. Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publications Ltd, Switzerland, Fourth Revised Edition (1998)
[25] W. Oldfield. ASM Trans. 59:945, (1966)
[26] J. Maxwell, A. Hellawell. Acta Metall 23:229, (1975)
[27] D. Goettsch, J. Dantzig. Metall Mat Trans 25A:1063, (1994)
[28] D.Stefanescu, G.Upadhya, D.Bandypadhyay. Metall Trans 21A:997, (1990)
[29] J.D Hunt. Mat. Sci. Eng. 65:75. (1984)
[30] R.S. Steube, A. Hellawell. In: C. Beckermann et al. , Micro/Macro Scale Phenomena in Solidification, New York: ASME, (1992) p.73.
[31] H. Tian, D.M. Stefanescu, Metall. Trans. A, 23A:681, (1992)
[32] J. Warren, W.J. Boettinger, In B.G. Thomas, C. Beckermann, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VII, eds. Warrendale PA TMS, (1998), p. 613-620
[33] A. Wheeler, B.T. Murray, R. Schaefer, Physica D 66:243, (1993)
[34] X. Tong, C. Beckermann, A. Karma, In M. Cross, J. Campbell, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VII, eds. Warrendale PA TMS, (1995), p. 601
[35] L. Nastac. D.M. Stefanescu. Metall. Trans. A,24A:2107-2118,(1993)
[36] S.C. Huang, M.E. Glicksman, Acta Metallurgica 29, 701, 717, (1981)
[37] W.A.Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B.Chalmers. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Metallurgica, 1:428-437, (1953)
[38] T.Z. Kattamis, M.C. Flemings, Trans. AIME, 233:992-999, (1965)
[39] H.L. Lukas, J. Weiss, E.T. Hening. CALPHAD 6:229, (1982)
[40] W.J. Boettinger, U.R. Kottner, D.K. Banerjee, In: B.G. Thomas, C. Beckermann, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VII, eds. Warrendale PA TMS, (1998), p. 159-170
[41] L. Nastac, J.S. Chou, Y.Pang. Symposium on Liquid Metal Processing and Casting. Santa Fe, NM (1999)
[42] D.M. Stefanescu. Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition, (2008), p.323-325
[43] L. Nastac. D.M. Stefanescu. Metall Trans A, 27A:4061-4075, (1996)
[44] C.Y. Wang, C. Beckermann. Metall Trans A, 24A:2787, (1993)
[45] C.Y. Wang, C. Beckermann. Metall Trans A, 25A:1081, (1994)
[46] C.Y. Wang, C. Beckermann. Metall Mater Trans A, 27A:2745,(1996)
[47] D.M. Stefanescu. Modeling of Cast Iron Solidification-The Defining Moments, Metall Mater Trans A, 38A:1433, (2007)
[48] D.M. Stefanescu. Solidification and Modeling of Cast Iron - A short History of the Defining Moments, Materials Science and Engineering A 322-323, (2005)
[49] F. Bonollo, S.Odorizzi. Numerical Simulation of Foundry Processes, SGE, Padova, (2001)

[50] B. Lux, I. Minkoff , F. Mollard. The metallurgy of cast iron, Georgi Publishing Co., St Saporin, Switzerland, (1974)
[51] D.M. Stefanescu. Science and Engineering of Casting Solification, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2002).
[52] T.Skaland, F. Grong, T.Grong, Metall. Trans. 24A,2321-2347,(1993)
[53] M.M Jacobs, T. J. Law, D.A. Melford, M.J. Stowell, Met. Technol. 1 (Part II) 490, (1974)
[54] C. Kim, Numerical simulation of casting solidification in auto motive applications. Warrendale, PA:TMS, (1991) p. 45
[55] F. Mampey, 55th International Foundry Congress, CIATF, Moscow, (1988), Paper 2.
[54] S.E. Wetterfall, H. Friedricksson, M.Hillert. J. Iron and Steel Inst. P.323, (1972).
[55] M.Rappaz, J.D. Richoz, P. Thevoz: European Conf. on Advanced Materials and Proc. Aachen (1989), ed. H. E. Exner, p135.
[56] G. Lesoult, M. Castro, J. Lacaze. Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons - I. Physical Modelling. Acta Mater. Vol 46, No 3. pp. 983-995, (1998).
[57] D.M. Stefanescu, C. Kanetkar, in: Computer Simulation of Microstructural evolution, D.J. Srolovitz, ed. , TMS, Warrendale, PA, (1985), pp. 171-188
[58] I.L. Svensson, M. Wessen, in: Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII, B.G. Thomas, C.Beckermann, eds. TMS, Warrendale, PA (1998) p.443
[59] PANDAT, http://www.materials-design.co.jp/
[60] K C Su, I Ohnaka, I Yanauchi, T Fukusako. In: H Fredriksson, M Hillert (eds.), The Physical Metallurgy of Cast Iron. New York: North Holland, (1984), p.181.
[61] B. F. Brown M. F. Hawkes, AFS Trans., 59 (1951), 181.
[62] T. Owadano,T. Nishimura, H. Miyata, Trans. Jap. Inst. Met., 16 (1975), 663
[63] D. Venugopalan. AFS Trans., 97 (1989), 271.
[64] D. Venugopalan. Metal. Trans., 21A(1990), 913.
[65] S. Chang, D. Shangguanand, D. M. Stefanescu. Metall. Trans. 23A(1992), 1333.
[66] M. Wessen, I. L. Svensson, "Modeling of Ferrite Growth in Nodular Cast Iron" Metall. Trans. 27A(1996), 2209
[67] I.L. Svennsonn, M. Wessen, A. Gonzalez: Conf. Proc. MCWASP VI, TMS, (1993), 29
[68] J. Lacaze, V.Gerval. Modeling of the Eutectoid Reaction in Spheroidal Graphite Fe-C-Si Alloys, ISIJ Vol.38, N.7 (1998), pp 714-722
[69] M. Hillert, Monograph n.33,The Inst. Of Metals, London,(1968)231.
[70] M. Hillert, Trans. AIME, 209 (1946), pp.550-595
[71] S.K. Tewari, R.C. Sharma. Metall Trans A,16A(1985), 597
[72] M.R.Varma, R. Sasikumar, S.G. Pillai : Bull. Mater. Sci, 24 (2001) pp.305-312
[73] S.A. Al Salaman, G. W. Lorimer, N. Ridley. Acta Metall., 27 (1979) 1391
[74] J. Lacaze, C. Wilson, C. Bak. Scand. J. Metall. 23 (1994) 151.
[75] J. Lacaze, A. Bodot, V. Gerval, D. Uquab, H. Santos. Metall. Mater. Trans. A, 28A (1997) 2015
[76] J. Lacaze. Int. J. Cast Metal.Res. 11 (1999)

[77] E. Salsi, R. Squatrito , L. Tomesani. Previsione delle microstrutture di ghise sferoidali, Fonderia e Pressofusione, Vol. 3 (2012), 44-48.
[78] R. W. Heine. AFS Trans., (1995), 103, 199–206.
[79] R. W. Heine. AFS Trans., (1986), 94, 391–402.
[80] J. Sertucha, R. Suarez, J. Izaga, L. A. Hurtado and J. Legazpi. Prediction of solid state structure based on eutectic and eutectoid transformation parameters in spheroidal graphite irons. Int. J. Cast Metal.Res, vol.19, n.6, (2006), pp. 315.
[81] M.Gorny, Mechanism of silicon influence on chills in ductile iron. Archives of Foundry Engineering, Vol.9-1-(2009), pp. 147-150.
[82] C. Labrecque and M. Gagne. AFS Trans., 1998, 106, 83–90
[83] P. Ferro, A. Fabrizi, R. Cervo, C. Carollo. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron, JMPT, Vol. 213, 9, (2013) pp. 1601-1608
[84] M. Gorny, E. Tyrala. Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of thin-walled Ductile Iron Castings, JMEP Vol 22, 1 , (2013) pp 300-305
[85] M.J. Oliveira et al. , JMPT 92-93 (1999) 25-30
[86]S. Konoplyuk. Estimation of pearlite fraction in ductile cast irons by eddy current method, NDT&E International 43 (2010) 360–364.
[87] K.M. Pedersen, N. Tiedje. Temperature measurement during solidification of thin wall ductile cast iron. Part 1: Theory and experiment, Vol. 41, Iss. 5, (2008) Pp. 551–560
[88] An. Morri, E. Salsi, Al. Morri, R. Squatrito, L. Ceschini, L. Tomesani , G. Minak, N. Radovic. Modellazione di processo, previsione di microstruttura e proprieta' meccaniche di ghise sferoidali colate in sabbia. La Metallurgia Italiana, Vol. 1 (2013), pp. 2-11.
[89] J. Hemanth, Materials and Design 21 (2000) 1-8.
[90] A. Dioszegi, Casting Process Development At Volvo Foundry, Course on Metallurgy, Solidification and Modelign of cast iron castings, 3rd edition, 13th to 17th of May (2013), Jönköping University, Sweden.
[91] R. Squatrito, G. Campana, I. Todaro, L. Tomesani. Strumenti e metodi per la caratterizzazione delle leghe da fonderia, Fonderia e Pressofusione, giugno (2010), pp. 42-51.
[92] M. J. Oliveira, L. F. Malheiros, C.A. Silva Ribeiro. Evaluation of the heat of solidification of cast irons from continuous cooling curves. JMPT 92-93 (1999) 25-30
[93] D. Emadi, L. V. Whiting, S. Nafisi, R. Ghomashchi, Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 81(2005)235-242
[94] Thermal Analysis of Cast Iron, Heraeus Electro-Nite International N.V. Houthalen, Belgium
[95] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.W. Moon . DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing. NIST, Spec. Publ. 960-15, (2006)

[96] ASTM C71-12, Standard Terminology Relating to Refractories
[97] ASTM C401-12, Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories
[98] ASTM C545-97, Standard Classification of Zircon Refractories (2013)
[99] ASTM E 112-96 (2004), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size
[100] ISO 945-1:2008(E), Microstructure of cast irons - Part 1: Graphite classification by visual analysis
[100] ISO 643, Steels - Micrographic determination of the apparent grain size
[101] ISO 1083, Spheroidal graphite cast irons - Classification
[103] ASTM A 247, Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings
[104] ASTM E 407–07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys
[105] A. Diószegi. How to explore cast iron , Course on "Metallurgy, Solidification and Modelign of cast iron castings" 3rd edition, 13th to 17th of May (2013), Jönköping University, Sweden.
[106] E.R. Weibel. Stereological Methods vol. 1: Practical Methods for Biological Morphometry, Academic Press Inc., London (1979).
[107] E.R. Weibel. Stereological methods vol. 2: Theoretical foundation: Academic Press Inc., London, (1980) ISBN 0-12-742202-1
[108] J. Rys. Stereology of materials, Fotobit, Cracow (1995).
[109] L. Wojnar. Acta Stereologica, (1986) vol. 5/2, p. 319.
[110] K. Wiencek, J. Rys. Materialas Engineering, (1998), No.3, p.396.
[111] E. Fraś, M. Górny. Eutectic cell and nodule count as the quality factors of cast iron, Archives of Foundry Engineering, Vol. 8-3 (2008) pp.53-58
[112] CompuTherm Manual : Information on the Thermodynamic Database for Iron-Based Alloys: PanIron 5.0, Madison, WI , U.S.A. www.computherm.com
[113] ProCast User Manual–Microstructures,pp.571-579, 2010, www.esi-group.com
[114] Calibration : trends & recommendation, 2009, www.esi-group.com,
[115] ASTM E883-11. Standard Guide for Reflected–Light Photomicrography
[116] M. Hafiz, Mechanical properties of SG-iron with different matrix structure, Journal of Materials Science 36 (2001) 1293 – 1300
[117] C.F. Yeung, H. Zhao, W. B. Lee , The Morphology of Solidification of Thin-Section Ductile Iron Castings, Materials Characterization 40:201–208 (1998)
[118] P.Donelan. Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron, Materials Science and Technology, Vol. 16, pp. 261-269
[119] T. Sjoegren , I. L. Svensson. Modelling the effect of graphite morphology on the modulus of elasticity in cast irons, IJCMR (2004) Vol. 17 No. 5 pp.271-279
[120] Magma5 User Manual - MagmaIron – Simulation of microstrutural modeling in cast iron
[121] D.Stefanescu et al, Proceedings of 4th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield, (July 1997), 609.
[122] Goettsch et al, Metallurgical and Materials Transactions, 25A:5, (1994), 1063

Ringraziamenti

Si ringrazia innanzitutto il mio Tutore e Relatore Prof. Ing. Luca Tomesani ed i miei colleghi e mentori Dr. Ing. Rosario Squatrito e Dr. Ing. Ivan Todaro per il supporto didattico e scientifico fornitomi in questi tre anni di attività di dottorato.

Inoltre si ringraziano sentitamente, Andrea Morri per le attività in laboratorio di metallurgia, Giacomo Bertuzzi per le attività sul raffreddamento attivo, Antonio Iannopollo per la collaborazione durante il suo periodo di tirocinio e tesi presso il DIN e tutti coloro che hanno contribuito allo svolgimento delle attività trattate in questo lavoro, ricordando che:

- *Le attività sono state realizzate in collaborazione con il personale del Dipartimento di Ingegneria Industriale DIN dell'Università di Bologna, in particolare quello del settore disciplinare ING-IND/16, ed in collaborazione con il personale del CIRI-MAM*
- *Alcune delle attività presentate nel cap.3 sono state svolte in collaborazione con SACMI IMOLA, Bologna, con Fonderie Ariotti, Adro, Brescia e con Microfound s.r.l ,Reggio Emilia*
- *Le attività presentate nel cap.4 sono state svolte in collaborazione con i settori disciplinari ING-IND/14 e ING-IND/21 del DIN, Alma Mater Studiorum Università di Bologna e con il laboratorio CRIF-Centro di Ricerca per l'industria fusoria di SCM Group SpA (RN) all'interno del progetto Regione Emilia Romagna "Dai distretti produttivi ai distretti tecnologici".*
- *Le attività presentate nel cap.5 sono state svolte in collaborazione con Global Casting, Lyngby, Copenhagen, Denmark presso le fonderie Global Casting di Magdeburg, Germania.*

Infine, un ringraziamento anche ai miei genitori, a Clara, a Michele ed a tutti gli amici che mi sono stati accanto durante il periodo di svolgimento delle attività di tesi.

E.S.